

UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” DIN TIMIȘOARA

FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI

Ing. DORU DUMITREL

TEZĂ DE DOCTORAT

**STUDII ASUPRA POSIBILITĂȚILOR DE
STANDARDIZARE PENTRU pH - METRIA ÎN
DIVERȘI SOLVENȚI NEAPOȘI SAU MICȘTI
UTILIZÂND MODELAREA MATEMATICĂ**

**Conducător științific
Prof.Dr.Ing. DELIA PERJU**

2006

UNIV. "POLITEHNICA"	
TIMIȘOARA	
BIBLIOTECA CENTRALĂ	
Nr. volum	47
Dulap	369 Lit. F

CUPRINS

INTRODUCERE	1
OBIECTIVELE LUCRĂRII	5
PARTEA I - NIVELUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU. ASPECTE TEORETICE	
I. PROCESELE CHIMICE ȘI ASPECTELE LOR ELECTROCHIMICE	7
I.1. Importanța solventilor neapoși și a celor miești asupra proceselor chimice.....	7
I.2. Electrochimia în soluțiile neapoase: o nouă frontieră.....	8
I.3. Analiza calitativă a efectului proprietăților acido-bazice ale solventului asupra reacțiilor chimice.....	10
I.4. Proprietățile fizico – chimice ale solventilor selectați.....	12
I.5. Generalități fundamentale și de operare despre pH-metria electrometrică.....	16
I.6. Determinarea standardelor pH-metrice primare și secundare.....	23
I.6.1. Determinarea standardelor pH-metrice primare (pH _{PS}).....	23
I.6.2. Determinarea standardelor pH-metrice secundare (pH _{SS}).....	26
I.6.3. Mărimea nominală a scalei pH-metrice în diverși solventi Z.....	27
I.6.4. Efectul primar de solvent și condiții de comparare între scalele pH-metrice în diverși solventi.....	28
I.7. Bibliografie.....	29
II. EFECTUL DE MEDIU PRIMAR ȘI SOLVATAREA IONICĂ	31
II.1. Efectele de medii primare și solvatarea ionică: noțiuni generale.....	31
II.1.1. Efectul de mediu primar asupra unui ion H ⁺	31
II.1.2. Aciditatea finală a scalei pH-metrice corespunzătoare fiecărui solvent..	34
II.1.3. Efectul de mediu primar asupra unui ion de halogen X ⁻	34
II.1.4. Efectul de mediu primar a întregului electrolit HX.....	36
II.1.5. Determinarea relațiilor analitice de dependență între efectul mediu primar și numărul ionic primar de solvatare: modul de abordare ales de Feakins și French.....	37
II.1.6. Ipoteze propuse pentru divizarea efectului mediu primar al întregului electrolit în contribuțiile fiecărui ion component.....	39
II.2. Celule reversibile fundamentale pentru determinarea efectelor medii primare.....	41

I.2. Prezentarea substantelor utilizate ca soluții tampon standard.....	100
I.2.1. Substanțe utilizate ca soluții tampon standard primare.....	100
I.2.1. Substanțe utilizate ca soluții tampon standard secundare.....	101
I.3. Prepararea soluțiilor în vederea utilizării.....	103
II. DESCRIEREA INSTALAȚILOR EXPERIMENTALE.....	105
II.1. Instalația experimentală pentru obținerea standardelor primare.....	105
II.2. Instalația experimentală pentru obținerea numerelor de transport ionic și de solvatare a electroliților.....	112
II.3. Bibliografie.....	114
 PARTEA A III-A. - REZULTATE ȘI DISCUȚII	
I. DETERMINAREA DIFERENȚELOR DE POTENȚIAL REVERSIBILE STANDARD ÎN SOLVENȚI AMIDICI.....	115
II. DETERMINAREA CONSTANTELOR pK_1 CORESPUNZĂTOARE PRIMEI IONIZĂRI A ACIDULUI ORTO-FTALIC ÎN SOLVENȚI AMIDICI.....	122
II.1. Determinarea constantelor pK_1 pentru N-Metilacetamidă pură la diverse temperaturi.....	124
II.2. Determinarea constantelor pK_1 pentru un amestec N-Metilacetamidă + Apă (w = 0.5) la diverse temperaturi.....	127
III. CARACTERIZAREA PUNȚILOR DE SARE ÎN VEDEREA MINIMIZĂRII POTENȚIALELOR DE CONTACT LICHID – LICHID ALE pH-METRIEI ÎN SOLVENȚI APOȘI-ORGANICI.....	132
III.1. Caracterizarea punților de sare în N-Metilacetamidă.....	134
III.2. Caracterizarea punților de sare în solvent mixt N-Metilacetamidă + Apă (w=0.5).....	141
IV. DETERMINAREA STANDARDELOR pH-METRICE PRIMARE pH_{ps} ȘI SECUNDARE pH_{ss} FOLOSIND DIVERSE SOLUȚII TAMPON.....	151
IV.1. Determinarea standardelor pH-metrice primare pH_{ps} pentru solvenți amidici folosind diverse soluții tampon.....	151
IV.1.1. Determinarea standardelor pH-metrice primare pH_{ps} în N-Metilacetamidă pură.....	153

IV.1.2. Determinarea standardelor pH-metrice primare pH_{ps} în N-Metilacetamidă + Apă (w = 0.5).....	157
IV.2. Determinarea standardelor pH-metrice primare pH_{ps} pentru solvenți alcoolici folosind diverse soluții tampon.....	167
IV.2.1. Determinarea standardelor pH-metrice primare pH_{ps} în Glicerină + Apă (w = 0.2).....	168
IV.2.2. Determinarea standardelor pH-metrice primare pH_{ps} în Glicerină + Apă (w = 0.4).....	178
IV.3. Determinarea standardelor pH-metrice secundare pH_{ss} pentru solvenți amidici și alcoolici folosind diverse soluții tampon.....	188
V. VALIDAREA STANDARDDELOR pH-METRICE PRIMARE ȘI SECUNDARE OBTINUTE, PRIN VERIFICAREA LEGII NERNST.....	192
V.1. Validarea standardelor pH-metrice obținute folosind solvenți amidici.....	193
V.2. Validarea standardelor pH-metrice obținute folosind solvenți alcoolici.....	197
VI. ELABORAREA DE SCHEME DE MODELE PREDICTIVE PENTRU ESTIMAREA STANDARDDELOR pH-METRICE CORESPUNZĂTOARE UNOR SOLVENȚI ÎNCĂ NESTUDIATI	208
VI.1. Model statistic pentru determinarea lui E°	210
VI.2. Model statistic pentru determinarea lui pK_1	213
VI.3. Modele statistice pentru determinarea pH-ului.....	215
VI.3.1. Modele statistice „individuale” pentru determinarea pH-ului.....	215
VI.3.2. Modele statistice „pe clase de solvenți” pentru determinarea pH_{ps}	230
VII. BIBLIOGRAFIE.....	236
PARTEA A IV-A. - CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE	
I. CONCLUZII GENERALE ALE STUDIULUI.....	238
II. CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	245
ANEXE	
ANEXA 1 - Lista lucrărilor publicate și comunicate.....	255

ANEXA 2 - Rezultatele experimentale pentru determinarea rpd standard F ⁻ în N-metilacetamidă + Apă w = 0.5.....	258
ANEXA 3 - Rezultatele experimentale pentru determinarea constantei de primă ionizare pK ₁ în N-metilacetamidă + Apă w = 0.5	262
ANEXA 4 - Rezultatele experimentale pentru determinarea standardelor pH-metrice primare (pH _{ps}) pentru N-metilacetamidă + Apă w = 0.5 în soluție tampon Ftalat.....	266

INTRODUCERE

Contextul esențial al tezei este legat direct de problemele actuale privind noțiunea de pH și a consecințelor aferente.

Notăția pH este prescurtarea de la "pondus hydrogenii" („pondus” însemnând greutate în latină) [1].

Noțiunea a fost introdusă de către omul de știință danez S.P.L. Sørensen, în anul 1909, pentru a exprima concentrații mici de ioni de hidrogen și a fost definită inițial ca logaritmul zecimal cu semn schimbat al *concentrației* ionilor de hidrogen. Majoritatea reacțiilor chimice și biologice sunt însă guvernate de activitatea ionilor și din acest motiv definiția pH-ului a fost ulterior modificată de către Bates (1940), ca fiind logaritmul zecimal cu semn schimbat al *activității* ionilor de hidrogen [1.5]:

$$pH = -\lg a_{H^+}$$

În opinia chimiștilor din ultimele două decenii [2.3], problemele legate de echilibrele acido-bazice în diferiți solvenți, cât și cele ce privesc metodologiile de determinare a pH-ului, erau întrutotul rezolvate. Aceste păreri s-au dovedit însă false, situația la nivelul anilor 2000 relevând probleme serioase chiar la nivel teoretic și aplicativ, probleme complet ignorate de electrochimiiști, electroanaliiști și biologi [4].

Această atitudine a fost probabil generată de publicarea în 1985 a primei recomandări IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) privind măsurările apoase de pH, recomandare bazată pe așa-numita scară de pH monostandard. La momentul respectiv, această recomandare părea a fi definitivă, satisfăcând operatorii din toate domeniile implicate. Dar, sub presiunea diverselor grupuri de lucru, în Adunarea Generală din 1997 ce a avut loc la Geneva, IUPAC a desemnat un grup de lucru interdisciplinar a cărui obiectiv era revoluționarea scalei de pH prin trecerea la un sistem multistandard.

Noua recomandare IUPAC a fost publicată în 2002 în jurnalul oficial al acestui organism: „Pure and Applied Chemistry” [5], ceea ce a condus la abordarea problemelor de achiziție și verificare de standarde, atât pentru situația mediului pur - apă, cât și pentru domeniile solvenților micști apoși-organici și neapoși. Totodată, a apărut problema extra-termodinamică adiacentă a efectelor de medii primare, aspecte asociate cu imense lacune în ceea ce privește baza de date experimentale și anumite aspecte teoretice.

În acest context, studiul abordat în cadrul acestei teze are ca obiectiv o prezentare completă și actuală a problematicii atât din punct de vedere teoretic cât și experimental, drept bază temeinic fundamentată a alternativelor abordate și contribuțiilor noastre.

Trebuie subliniat că, până în prezent, în publicațiile IUPAC s-au prezentat doar valori ale standardelor pH-metrice primare (pH_{PS}) în amestecuri apoase binare ce conțin alături de apă următorii cosolvenți: metanol, etanol, 2-propanol, etilenglicol, 2-metoxietanol, acetonitril, dimetilsulfoxid și 1,4 dioxină [6,7].

În acest context, se remarcă faptul că majoritatea standardelor în cauză privesc cosolvenți alcoolici protici. Această situație a direcționat obiectivele studiului efectuat în cadrul tezei către domeniul unor sisteme de tip solvenți micști și neapoși încă nestudiate, astfel:

- a) Elaborarea și determinarea unor standarde pH-metrice primare (pH_{PS}) la diferite temperaturi, pentru amestecuri mixte apoase-organice în care componentul organic, un triol (glicerina), are un caracter protic și o permitivitate relativă ϵ mult mai scăzută decât cea a apei;
- b) Elaborarea și determinarea unor standarde pH-metrice primare (pH_{PS}) pentru solvenți puri neapoși cu o permitivitate mult mai mare decât a apei (N-Metilacetamida) și pentru amestecurile acestora cu apa.

În același timp, pe baza datelor experimentale obținute s-au elaborat o serie de modele matematice statistice care să permită evaluarea standardelor primare pentru solvenți neapoși sau micști apoși-organici nestudiați până acum sau dificil de studiat.

Studiul efectuat a avut un caracter interdisciplinar și a făcut apel la mai multe domenii ale științei cum ar fi:

- electrochimia, chimia analitică, chimia fizică, matematica (metode de calcul, ecuații de regresie), statistica, informatica (MATLAB, Excel).

Cercetările prezentate în cadrul tezei au fost efectuate la Universitatea de Studii din Milano (Italia) pe baza unei burse de cercetare Marie Curie aparținând unui program al Comunității Europene intitulat : „IMPROVING HUMAN RESEARCH POTENTIAL AND THE SOCIOECONOMIC KNOWLEDGE BASE-IHP”. Numărul contractului a fost HPMT-CT-2001-00314, iar cel al bursei: HPMT-GH-01-00314-13. Acest proiect a permis totodată și dezvoltarea unor colaborări fructuoase între două instituții de învățământ superior:

- Universitatea „Politehnica” din Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului;
- Universitatea de Studii din Milano (Italia), Departamentul de Chimie Fizică și Electrochimie.

Trebuie subliniat drept concluzie a acestei introduceri că determinările experimentale și interpretarea primară a rezultatelor aspectelor au fost realizate în laboratoarele Departamentului de Chimie Fizică și Electrochimie din cadrul Universității din Milano, iar elaborarea modelelor matematice [9] a fost realizată în cadrul colectivului de Inginerie Chimică al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din Timișoara.

În cele ce urmează ne-am propus să prezentăm o trecere în revistă și o evaluare critică a principalelor aspecte fundamentale de tip chimic și electrochimic care au stat la baza cercetărilor noastre experimentale și contribuțiilor aduse în domeniu. Totodată, ne-am propus și o abordare sistemică a problemelor legate de pH-metrie prin utilizarea principiilor teoriei sistemelor [8], mai ales elaborarea și utilizarea modelelor matematice, realizând o abordare evoluată a problemelor standardizării pH-metrice [9-11].

Îmbinând armonios aspectele interdisciplinare complexe și luând în considerare conținutul și modul de abordare al obiectivelor stabilite, al prelucrării rezultatelor experimentale, teza încearcă să satisfacă cerințele actuale, să răspundă unor exigențe științifice și aplicative, atât din punct de vedere electrochimic, cât și din punctul de vedere al aspectelor specifice de inginerie chimică.

BIBLIOGRAFIE

- [1] H. Galster, „*pH measurement. Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation*” VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1991)
- [2] A.K.Covington, R.G.Bates, R.A. Durst, *Pure Appl. Chem.*, 57, 531 (1985)
- [3] T. Mussini, A.K.Covington, P.Longhi, S.Rondinini, *Pure Appl. Chem.*, 57, 865 (1985)
- [4] Baucke F.G.K., „Traceability of pH measurement” Spitzer P. PTB-Bericht W-68. Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, 10 (1998)
- [5] R.P.Buck, S.Rondinini, A.K.Covington, F.G.K.Baucke, C.M.A.Brett, M.F. Camoes, M.J.T. Milton, T.Mussini, R.Naumann, K.W.Pratt, P.Spitzer, G.S.Wilson, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 2169-2200.
- [6] S. Rondinini, P.R. Mussini, T. Mussini, *Pure Appl. Chem.*, 59, 1549 (1987)
- [7] P.R. Mussini, T. Mussini, S. Rondinini, *Pure Appl. Chem.*, 69, 1007 (1997)
- [8] Mircea V. Cristea, Șerban P. Agachi, „*Elemente de teoria sistemelor*”, Risoprint, Cluj-Napoca (2002)
- [9] Delia Perju, M.Geantă, M.Șuta, Carmen Rusnac, „*Automatizarea proceselor chimice*”, Mirton, vol.2, Timisoara (1998)
- [10] T.Todinca, M.Geantă, „*Modelarea si simularea proceselor chimice. Aplicatii in MATLAB*”, Politehnica, Timișoara (1999)
- [11] A.Imre Lucaci, P.S.Agachi, „*Optimizarea proceselor din industria chimica*”, Tehnică, Bucuresti (2002)

OBIECTIVELE LUCRĂRII

Principalele obiective ale lucrării sunt următoarele:

1. Realizarea unei documentări bibliografice referitoare la procesele chimice și aspectele lor electrochimice: importanța solventilor neapoși sau miești și proprietățile fizico-chimice ale acestora, modalități de determinare a standardelor pH-metrice primare (pH_{PS}) și secundare (pH_{SS}).

2. Documentare cu privire la efectul de mediu primar și solvatarea ionică, la parametrii de transport ionic în diferiți solvenți, precum și la modelarea matematică: modele matematice statistice, predicții de pH (PS-standard primar).

3. Determinarea diferențelor de potențial reversibile standard E° și a constantelor pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic în solvenți amidici (N-Metilacetamidă, N-Metilacetamidă + Apă $w=0.5$) având ca scop utilizarea acestora pentru determinarea standardelor pH-metrice primare (pH_{PS}).

4. Determinarea numerelor de transport ale clorurilor de metale alcaline și de amoniu, CA, în N-Metilacetamidă și amestec N-Metilacetamida + Apă ($w=0.5$) în vederea identificării compusului cu cele mai bune proprietăți de punte de sare, precum și caracterizarea punților de sare având ca scop minimizarea potențialelor de contact lichid-lichid ale pH-metriei în solvenți neapoși și apoși-organici.

5. Determinarea standardelor pH-metrice primare (pH_{PS}) în solvenți amidici (N-Metilacetamidă, N-Metilacetamidă + Apă: $w=0.5$) și alcoolici (Glicerină + Apă: $w=0.2$, $w=0.4$) folosind diverse soluții tampon.

6. Determinarea standardelor pH-metrice secundare (pH_{SS}) în solvenți amidici și alcoolici.

7. Validarea standardelor pH-metrice primare (pH_{PS}) și secundare (pH_{SS}) obținute prin verificarea legii Nernst.

8. Interpretarea, prelucrarea matematică a rezultatelor experimentale și elaborarea modelelor statistice pentru determinarea diferențelor de potențial reversibile standard E° și a constantelor pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic în solvenții studiați.

9. Elaborarea de scheme de modele predictive pentru estimarea standardelor pH-metrice: modele statistice „individuale” și modele statistice „pe clase de compuși” pentru determinarea pH-ului.

10. Prezentarea concluziilor generale și a contribuțiilor originale.

PARTEA I

**NIVELUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU.
ASPECTE TEORETICE**

PROCESELE CHIMICE ȘI ASPECTELE LOR ELECTROCHIMICE**1.1. IMPORTANȚA SOLVENȚILOR NEAPOȘI ȘI A CELOR MICȘTI ASUPRA
PROCESELOR CHIMICE**

Se poate afirma fără exagerare că cele mai multe reacții chimice au loc în soluție, apa fiind fără îndoială cel mai utilizat solvent. Această utilizare extinsă a apei ca mediu de reacție se datorează următoarelor particularități ale sale [1,2]:

1. Apa are o constantă dielectrică mare, ceea ce o face să fie un solvent eficace pentru electroliți reali;
2. Apa este capabilă să doneze și să primească protoni de la molecule cu caracter de electroliți reali sau potențiali. În acest fel poate funcționa, atât ca sursă, cât și ca acceptor de protoni și, în consecință poate lua parte la reacțiile de formare de ioni alături de un număr foarte mare de substanțe solubile în apă;
3. Apa este stabilă la temperatura ambiantă atât din punct de vedere chimic cât și fizic spre deosebire de mulți solvenți organici care au tendința de a se evapora sau descompune lent în timp.

Dezavantajele soluțiilor neapoase și folosirea solvenților neapoși ca medii de reacție se referă la rândul lor, în funcție de tipul solventului considerat la: conductivitate electrică scăzută, toxicitate și/sau inflamabilitate ridicate și respectiv dificultăți dictate de necesitatea de purificare, uscare și manipulare într-un mediu de gaz inert de înaltă puritate [1]. Totuși, *adoptarea pe scară largă a solvenților neapoși și a celor micști apoși-organici*, inițiată în special în jurul anului 1950 în diverse domenii ale chimiei pure și aplicate, *a contribuit foarte mult la progresele ulterioare înregistrate în știința și tehnologia chimică*. De fapt, prin alegerea solvenților adecvați, *substanțe insolubile în apă pot fi dizolvate, substanțe instabile în apă rămân stabile, devenind posibile reacții chimice, altfel imposibile în mediu apos*. Mai mult, în comparație cu electroliții apoși, soluțiile neapoase sunt în general *lichide într-un domeniu larg de temperatură*, care poate include și temperaturi sub 273°K, ceea ce constituie un avantaj evident pentru aplicațiile la temperaturi scăzute [1,2].

Pe de altă parte, *amestecurile de solvenți*, în special cele ce conțin apă, *prezintă o importanță similară cu a solvenților puri neapoși* datorită următoarelor motive:

- Sunt importanți din punct de vedere tehnologic datorită *necesităților reduse de purificare, ușurinței de manipulare și a prețurilor reduse* comparativ cu solvenții puri neapoși;
- Permit utilizarea compoziției solventului ca o variabilă adițională în vederea *ajustării fine a proprietăților solventului*;
- Uneori ei au efecte de solvent chiar mai mari decât solvenții organici puri.

1.2. ELECTROCHIMIA ÎN SOLUȚIILE NEAPOASE: O NOUĂ FRONTIERĂ

Domeniul electrochimic urmărește o serie de considerații cu referire la electroliții neapoși [1,2], concret:

1. Permit *depunerea electrolitică a unor elemente, îndeosebi metale, care nu se pot electrodepune din soluții apoase, fie din cauza nesolubilității, a degajării hidrogenului sau a unor cauze specifice electrochimice*, cum ar fi aluminiul, beriliul, siliciul, titanul și tungstenul [3];
2. Permit *extragerea electrolitică a unor metale, de exemplu sodiul, metal care nu poate fi extras din soluțiile apoase* datorită interacțiunii cu apa sau degajării catodice exclusive a hidrogenului [3]. Astfel de procese se realizează de obicei în săruri topite la temperaturi ridicate, cu probleme foarte mari de coroziune și dispersie termică. Din acest motiv, din punct de vedere industrial ar fi avantajosă utilizarea unor soluții de tip aprotic, cu solvent neapos, în care o sare de sodiu este disociată și respectiv ionii de sodiu sunt prezenți în absența apei;
3. Oferă un *domeniu de potențial de electrod, extins de până la 6V, pentru oxidarea și reducerea multor specii electroactive organice și anorganice mult mai mare decât a apei, aceasta din urmă nedepășind decât în mod excepțional 1,5-2V* [1,4,5];
4. Sunt utili în *prelucrarea electrolitică a metalelor* [3];
5. Permit *realizarea celulelor electrochimice pe bază de metale alcaline, de exemplu a bateriilor de litiu* [6], surse chimice de electricitate cu densitate energetică foarte mare, dar imposibil de realizat în mediu apos datorită cunoscutei instabilități a litiului în apă;
6. Permit *realizarea supercapacitorilor* [7] (capacitor cu putere și energie intermediară între o baterie și un condensator), care prezintă importanță drept sursă de putere nouă, complementară bateriilor secundare;
7. Sunt esențiali atât pentru *sinteza* [8,9] cât și pentru *valorificarea aplicativă* [10] a unor materiale noi cum ar fi *polimerii conductori*;

8. Răspândirea proceselor chimice în medii neapoase împreună cu necesitatea implicită de tehnici precise pentru controlul calității și monitorizarea proceselor a *impus totodată extinderea metodelor electroanalitice la medii neapoase și mixte* ceea ce a condus, *printre altele*, la apariția unor noi documente de standardizare IUPAC în acest domeniu [11]. Drept metode electroanalitice care implică și utilizarea mediilor soluțiilor neapoase și solvenților micști protici-aprotici, amintim ca exemplu potențimetria (pH-metria, plono-metria, rH-metria) și conductometria.

Din toate aceste motive, *electrochimia în medii neapoase este considerată una din noile frontiere ale electrochimiei soluțiilor* [2]. În consecință, și în domeniile intercorelate ale electrochimiei, electroanalizei, tratamentelor galvanice, coroziunii și protecției metalice, electrosintezei organice, electrocatalizei și biochimiei, există și se impune acum o *cerere crescândă*, atât din partea cercetării cât și a industriei, *pentru cunoștințe complete și scheme predictive eficiente privind proprietățile și comportamentele fizico-chimice și electrochimice ale soluțiilor neapoase cât și a celor apoase/organice*. Astfel de proprietăți ale soluțiilor și solventului, care poate fi deci diferit decât apa, îl interesează în prezent cu certitudine pe electrochimist, privit deopotrivă ca utilizator și furnizor, deoarece tehnicile electrochimice sunt evident cele mai potrivite pentru studierea proprietăților termodinamice și de transport ale electroliților neapoși.

Recent, acestor idei de tip fundamental li s-au alăturat anumite circumstanțe actuale, deosebit de favorabile pentru studiul soluțiilor de electroliți în medii neapoase dintre care se pot exemplifica:

- Elaborarea și disponibilitatea unor *metode pentru determinarea impurităților* ceea ce permite o purificare avansată a solvenților neapoși [1,12];
- Disponibilitatea *tehnicilor spectroscopice* (spectroscopia de absorbție cu raze X, în special EXAFS, spectroscopia IR și Raman, difracția neutronilor, etc.) care se pot alătura metodelor de investigație clasice prin studiul direct a structurii ionului solvatat [13-20];
- *Aplicarea metodelor teoretice* cum ar fi: dinamica moleculară [21] și metoda Monte Carlo problemelor de *modelare a sistemelor solut/solvent* [22] (chiar dacă până acum acestea sunt limitate la sisteme simple).

Suplimentar, trebuie subliniat că adoptarea generală a *teoriei microscopice de schimb de sarcină a lui Marcus* [23-26], subliniază și justifică rolul determinant al proprietăților solventului în cinetica chimică și electrochimică, ceea ce motivează totodată și evoluția unor studii experimentale și a unor modelări referitoare la aspectele cheie privind chimia și electrochimia soluțiilor în solvenți neapoși și micști.

I.3. ANALIZA CALITATIVĂ A EFECTULUI PROPRIETĂȚILOR ACIDO-BAZICE ALE SOLVENTULUI ASUPRA REACȚIILOR CHIMICE

Permitivitatea relativă a unui solvent dat a constituit și constituie un parametru esențial pentru interpretarea prezenței ionilor în soluție și pentru a explica efectul solventului asupra reacțiilor chimice (de exemplu teoria lui Marcus) [1]. Totuși, diferența dintre doi solvenți cu permitivitate ridicată (ex. $\epsilon > 30$) într-un proces chimic este de obicei atribuită influenței acidității și bazicității (atât în termeni Brønsted cât și Lewis) celor doi solvenți mai degrabă decât influenței permitivității, de exemplu [1,2]:

- 1) un solvent *slab acid* (aciditate Brønsted redusă) este un slab donator de legături de hidrogen (aciditate Lewis redusă) și solvatează în mod slab doar anionii de dimensiuni reduse cu densitate de sarcină negativă mare (F^- , Cl^- , OH^- , CH_3COO^- , etc.). Prin urmare, anionii de dimensiuni reduse sunt foarte reactivi în astfel de solvenți;
- 2) în opoziție, un solvent *puternic acid* solvatează ușor anionii de dimensiuni reduse și le micșorează reactivitatea;
- 3) într-un solvent *slab acid* (Brønsted), molecula de solvent nu poate elibera ușor protonul. Prin urmare, regiunea de pH este mai mare în zona alcalină decât în apă, diferențiindu-se anumite baze puternice a căror tărie este uniformizată în apă, de asemenea, putându-se determina anumiți acizi foarte slabi care nu pot fi determinați prin titrare cu neutralizare în apă;
- 4) pe de altă parte, într-un solvent *puternic acid* (Brønsted), protonul este ușor eliberat de către molecula de solvent. Astfel, regiunea de pH este îngustă în zona alcalină, bazele puternice sunt ușor uniformizate, iar neutralizarea prin titrare a acizilor foarte slabi este imposibilă;
- 5) un solvent *slab acid* (Lewis) este un acceptor de electroni slab și este mult mai dificil de redus decât apa. Astfel, într-un asemenea solvent, domeniul de potențial de electrod disponibil este deplasat spre valori mai negative decât în apă, anumiți agenți puternic reducători care nu sunt stabili în apă pot supraviețui, iar substanțele care sunt dificil de redus în apă pot fi reduse mai ușor;
- 6) în opoziție, un solvent *puternic acid* (Lewis) acceptă ușor electroni și este redus. Astfel, în acest solvent, fereastra de potențial este îngustă în partea negativă; agenții puternic reducători reduc cu ușurință solventul; anumite substanțe, care pot fi reduse în apă, nu pot fi reduse până după reducerea solventului;

- 7) Observații similare pot fi generate pentru *bazele slabe și puternice*. Tabelul I.1 sintetizează și compară toate cazurile posibile.

Tabelul I.1. Proprietățile acido-bazice ale solvenților și caracteristicile importante ale reactivității [1]

Solvenți slabi (puternici) acizi	Solvenți slabi (puternici) bazici
Solvatarea la anioni mici este dificilă (ușoară) <ul style="list-style-type: none"> Anionii mici sunt reactivi (nu sunt reactivi) 	Solvatarea la cationi mici este dificilă (ușoară) <ul style="list-style-type: none"> Cationii mici sunt reactivi (nu sunt reactivi)
Donarea de protoni de către solvent este dificilă (ușoară) <ul style="list-style-type: none"> Regiunea de pH este largă (îngustă) în partea bazică Bazele puternice sunt diferențiate Acizii foarte slabi pot (nu pot) fi titrați 	Acceptarea de protoni de către solvent este dificilă (ușoară) <ul style="list-style-type: none"> Regiunea de pH este largă (îngustă) în partea acidă Acizi puternici sunt diferențiați Bazele foarte slabe pot (nu pot) fi titrate
Reducerea solventului este dificilă (ușoară) <ul style="list-style-type: none"> Regiunea de potențial este largă (îngustă) în partea negativă Agenții puternic reducători sunt stabili (instabili) în solvent Substanțele dificil de redus pot (nu pot) fi reduse 	Oxidarea solventului este dificilă (ușoară) <ul style="list-style-type: none"> Regiunea de potențial este largă (îngustă) în partea pozitivă Agenții puternic oxidanți sunt stabili (instabili) în solvent Substanțele dificil de oxidat pot (nu pot) fi oxidate

I.4. PROPRIETĂȚILE FIZICO – CHIMICE ALE SOLVENȚILOR SELECTAȚI

Obiectivul acestui capitol constă în analiza solvenților din punct de vedere termodinamic, al transportului și al gradului de solvatare în electroliți micști și neapoși. Toate acestea se bazează pe cunoașterea proprietăților fizico-chimice fundamentale ale solvenților importanți [35].

Proprietățile fizice (Tabelul I.2) ale solvenților mai des utilizați se referă la [1,35]:

- *proprietăți generale*: temperatura de fierbere B_p , temperatura de topire (sau de congelare) F_p , masa moleculară M_w , densitatea ρ , vâscozitatea η , presiunea de vapori p_{vap} , căldura specifică, căldura de vaporizare, indice de refracție, constanta dielectrică ϵ , conductivitatea electrică κ
- *proprietăți moleculare*: momentul dipol μ , polarizabilitatea α

Tabelul I.2. Proprietăți fizice ale solvenților mai des utilizați (la $T = 298.15$ K, sau în caz contrar specificată) [1,35]:

<i>Solvent (Simbol)</i>	B_p /°C	F_p /°C	p_{vap} /mmHg	ρ /(kg dm ⁻³)	η/cP	$10^8 \kappa$ /(S cm ⁻¹)	ϵ	μD	α
<i>Apă (W)</i>	100	0	23.8	0.9970	0.890	6	78.3	1.85	1.47
Alcooli, Dioli, Trioli									
<i>Metanol (MeOH)</i>	64.5	-97.7	127.0	0.7864	0.551	0.15	32.7	2.87	3.26
<i>Etanol (EtOH)</i>	78.3	-114.5	59.0	0.7849	1.083	0.14	24.6	1.66	5.12
<i>1-Propanol (PrOH)</i>	97.2	-126.2	21.0	0.7996	1.943	0.9	20.5	3.09	
<i>2-Propanol (IprOH)</i>	82.2	-88.0	43.3	0.7813	2.044	6	19.9	1.66	
<i>Metil glicol (MCS)</i>	124.6	-85.1	9.7	0.9602	1.60	110	16.9	2.04	
<i>Etilen glicol (EG)</i>	197.5	-12.6	0.0878	1.1100	16.9	0.0116	37.7	2.31	
<i>Glicerină (GLY)</i>	290.0	18.18	0.0025	1.2559	1412	6	42.5	2.56	

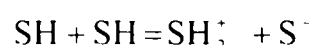
Eter ciclic									
<i>1,4-Dioxină (DX)</i>	101.3	11.8	37.1	1.028	1.087	$5 \cdot 10^{-7}$	2.21	0.45	0.0012
Carbonați ciclici									
<i>Etilen Carbonat (EC)</i>	248.2	36.4	3.4	1.3383	1.9 (40°C)	5	89.8	4.9	
<i>Propilen Carbonat (PC)</i>	241.7	-54.5	1.2	1.195	2.53	1	64.92	4.94	8.56
Nitrili									
<i>Acetonitril (ACN)</i>	81.6	-43.8	88.8	0.7765	0.341	0.06	35.9	3.53	4.45
Amide									
<i>Formamidă (F)</i>	210.5	2.5	1	1.1292	3.30	<0.2	111	3.37	
<i>N-Metil formamidă (MF)</i>	180	-3.8	0.4	0.9988	1.65	0.8	182.4	3.86	
<i>N,N-Dimetil formamidă (DMF)</i>	153	-60.4	3.7	0.9439	0.802	0.06	36.7	3.24	7.91

Proprietățile chimice (Tabelul I.3 și I.4) ale solvenților mai des utilizați se referă la [1,29,34,35]:

- *aciditatea* (inclusiv capacitatea de donator de protoni, donator de legături de hidrogen, acceptor de perechi de electroni și acceptor de electroni);
- *bazicitatea* (inclusiv capacitatea de acceptor de protoni, acceptor de legături de hidrogen, donator de perechi de electroni și donator de electroni).

Există mulți parametri care descriu asemenea proprietăți [12], cum ar fi:

- *constantă de autoprotoliză pK_{SH}* , care corespunde următorului mecanism de disociere a solventului SH:



definită pentru soluții apoase, dar care a fost extinsă de asemenea pentru situațiile solvenților micști apoși-organici [29];

- *numărul donor a lui Gutmann (DN)*, o măsură a tăriei solventului de a dona electroni, bazată pe entalpia sa de reacție cu pentaclorură de antimoniu în 1,2-dicloroetan ca solvent [30];
- *numărul acceptor a lui Gutmann* o măsură a tăriei solventului de a accepta electroni [30];
- *parametrul Kosower (Z)*, o măsură a puterii ionice a solventului, bazată pe cea mai lungă lungime de undă a benzii de transfer de sarcină a iodurii de 1-etil-4-carbometoxipiridină [31];
- *parametrul Dimroth (E_T)*, parametru similar cu Z, dar bazat pe betaină piridin N-fenoxidică [32];
- *parametrul Taft (π^*)*, o măsură a polarității solventului, bazată pe tranziția $\pi \rightarrow \pi^*$ a indicatorilor nitroaromatici [33];
- *parametrul Taft (β)*, o măsură a capacității de donare a densității de electroni [34].

Tabelul I.3. Proprietăți chimice ale solventilor mai des utilizați

Solvent (Simbol)	DN	AN	pK_{SH}	Clasificare Kolthoff	Parametrii de elasticitate în conformitate cu diferite scale [27]			Z	E_T	π^*	β	Toxicitate ^a
					μ	D_s/cm^2	(C-I)					
<i>Apă (W)</i>	33	54.8	14.0	Amfoter, neutru	0			(92)	63.1	1.09	0.47	
<i>Alcooli, Glicoli</i>												
<i>Metanol (MeOH)</i>	(19)	41.3	16.6	Amfoter, neutru	0.02	18	-1			0.60	0.66	200, T
<i>Etanol (EtOH)</i>	32	37.9	19.3	Amfoter, neutru	0.08	19	3			0.54	0.75	1000
<i>1-Propanol (PrOH)</i>		37.3	20.8	Amfoter, neutru	0.16	17	6					200
<i>2-Propanol (IprOH)</i>	36	33.6	21.1	Amfoter, neutru		18	4			0.48	0.84	400
<i>Metil glicoli (MCS)</i>			20.7	Amfoter, neutru								25
<i>Etilen glicol (EG)</i>			15.84	Amfoter, neutru	-0.03					0.92	0.52	
<i>Glicerină (GLY)</i>				Amfoter, neutru								

<i>Eter</i>												
<i>1,4-Dioxină (DX)</i>	14.8	10.8	$\rightarrow \infty$	Aprotic, nepolar		18	-4			0.55	0.37	25,
<i>Esteri</i>												
<i>Etilen Carbonat (EC)</i>	16.4			Aprotic, dipolar, protofob								
<i>Propilen Carbonat (PC)</i>	15.1	18.3		Aprotic, dipolar, protofob	-0.09	12	-1			0.83	0.40	
<i>Nitrili</i>												
<i>Acetonitril (ACN)</i>	14.1	18.9	33.3	Aprotic, dipolar, protofob	0.34	12	2	71.3	46.0	0.75	0.40	40.1
<i>Amide</i>												
<i>Formamidă (F)</i>	24	39.8	16.8	Amfoter, protofil	0.09	21	-12			0.97	0.48	20
<i>N-Metilformamidă (MF)</i>	49	32.1	10.74	Amfoter, protofil	0.17	22	2					10
<i>N,N-Dimetilformamidă (DMF)</i>	26.6	16	29.4	Aprotic, dipolar, protofil	0.11	24	5	68.5	43.8	0.88	0.69	10.1

^a Valoarea numerică este de fapt valoarea pragului limită (TLV), exprimată prin concentrația de vapori maximă admisibilă la care o persoană obișnuită poate fi expusă timp de 8 ore pe zi, 5 zile pe săptămână fără a fi afectată, în ppm. Litera "T" arată că solventul a fost clasificat în „Title III of the Clean Air Act Amendments” din 1990 ca poluant de risc al aerului (HAP).

În tabelul I.4 se exemplifică caracteristici donoare importante.

Tabelul I.4. Capacitatea de donare Kamlet-Taft (bazicitatea) și parametrii β ai amestecurilor organice apoase (W) [36]

100 $x_{Co-solvent}$	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
W + Metanol	0.46	0.56	0.64	0.70	0.73	0.70	0.68	0.65	0.64	0.64
W + Etanol	0.46	0.63	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.68	0.72	0.75
W + 2-Propanol	0.59	0.66	0.68	0.70	0.71	0.74	0.77	0.80	0.82	0.84
W + Dioxină	0.39	0.47	0.50	0.51	0.52	0.55	0.55	0.50	0.45	0.37
W + Acetonitril	0.55	0.56	0.56	0.54	0.54	0.54	0.55	0.53	0.48	0.40
W + Formamidă	0.50	0.52	0.53	0.53	0.54	0.54	0.54	0.54	0.53	0.48
W + DMF	0.58	0.63	0.65	0.68	0.69	0.72	0.74	0.73	0.72	0.69

I. 5. GENERALITĂȚI FUNDAMENTALE ȘI DE OPERARE PENTRU pH-METRIA ELECTROMETRICĂ

În termeni generali, făcând abstracție de natura solventului Z ce caracterizează soluția supusă analizei, pH-ul este corect definit (după normele IUPAC în vigoare [37,38]) ca fiind minus logaritmul activității relative a_{H^+} a ionului de hidrogen H^+ :

$$\text{pH}_m = -\log(a_{\text{H}^+}) = -\log(m_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+} / m^\circ) \quad (1.1)$$

unde m = molalitatea (în mol kg^{-1}) și γ = coeficientul molal de activitate corespunzător, iar m° = molalitatea standard de referință corespunzătoare activității standard egală convențional cu 1 (în mol kg^{-1}). Pentru a simplifica ecuația (1.1) s-a convenit tacit de a se omite scrierea termenului m° . De obicei se scrie simplu:

$$\text{pH}_m = -\log(a_{\text{H}^+}) = -\log(m_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+}) \quad (1.2)$$

în ciuda evidentelor incertitudini dimensionale (activitatea relativă fiind de fapt adimensională).

Trebuie specificat că noțiunea fundamentală de pH, după norma IUPAC, este exprimată în termeni de scală molală a concentrațiilor exprimate în mol solvat pe kg de solvent. Motivul acestei alegeri este de o importanță fundamentală, deoarece compoziția unei soluții preparate în moli/kg și exprimată, este independentă de temperatură, ceea ce constituie un avantaj major. Dimpotrivă, dacă se utilizează scala de concentrație molară c (exprimată în moli de solvat pe dm^3 de soluție) va exista o variație, rezultând drept consecință că orice soluție având molaritatea c_1 la temperatura T_1 va avea o molaritate $c_2 < c_1$ la o temperatură $T_2 > T_1$ pentru o variație inevitabilă a densității soluției: ceea ce constituie un dezavantaj evident. Cu toate acestea, IUPAC acceptă utilizarea grafică a scalei molare, căreia îi va corespunde o definiție alternativă a pH_c molar dată de relația:

$$\text{pH}_c = -\log(a_{\text{H}^+})_c = -\log(c_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+} / c^\circ) \quad (1.3)$$

în care: γ_{H^+} este coeficientul molar de activitate a ionului H^+ la molaritatea c_{H^+} (moli de H^+ / dm^3 de solvent), iar raportul are aceeași semnificație de activitate relativă.

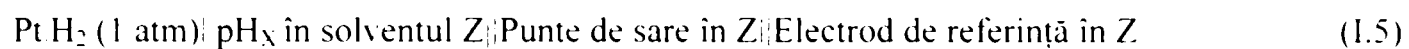
În același timp trebuie reamintit că pH_m și pH_c sunt interdependente prin ecuația:

$$\text{pH}_c = \text{pH}_m - \log(\rho_Z) \quad (1.4)$$

unde: ρ_Z este densitatea relativă de solvent Z (kg dm^{-3}).

În apă, unde densitatea este apropiată de 1, valorile pH_c și pH_m diferă între ele cu aproximativ o miime de unități de pH la 25°C , dar în alți solvenți (de exemplu, metanolul și acetonitrilul, ale căror densități sunt aproximativ 0.8) această diferență poate fi de ordinul a 0.01 unități de pH sau chiar mai mare. În consecință, trebuie specificat când se utilizează pH_c sau pH_m .

Întotdeauna în acest context general, pentru determinarea lui pH_X necunoscut va fi suficientă măsurarea forței electromotoare E_X ca potențial relativ de electrod față de electrodul de referință a următoarei celule electrochimice de măsurare:

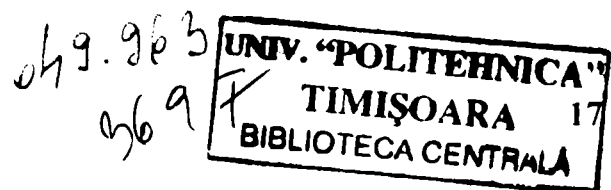
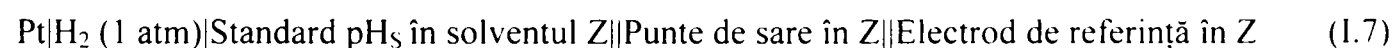


Această celulă de măsurare este formată dintr-un electrod de hidrogen de potențial variabil cu pH_X , dintr-un electrod de referință (în general din calomel) de potențial constant și de o punte de sare care asigură valoarea de zero a potențialului de difuzie ("potențial de contact lichid-lichid" E_D). Puntea de sare este simbolizată prin liniile verticale paralele (\parallel) între proba cu pH necunoscut și soluția electrodului de referință. De fapt, pH_X căutat se deduce ușor din ecuația Nernst ce dă expresia lui E_X scrisă astfel:

$$E_X = E^\circ + k \text{pH}_X + (E_D)_X \quad (1.6)$$

în care: E° = forța electromotoare standard a celulei (evaluată pe cale termodinamică) și $k = 2.303RT/F$.

Pentru că potențialul de difuzie E_D nu este cunoscut în mod exact (E_D nu este o valoare de echilibru fiind dictată de o mărime de difuziune și nu una termodinamică) și nu este redus la zero cu precizie mare de către puntea de sare, se impune a se combina măsurarea valorii E_X a celulei (1.5) cu o a doua măsurare a forței electromotoare a aceleiași celule, care va fi notată E_S . În această situație, se va substitui soluția cu pH_X cu o soluție de referință luată convențional cu o soluție standard ("standard pH-metric") de pH_S notat cu acuratețe. Configurația noii celule de măsurare va fi următoarea:



Valoarea E_S pentru această celulă este:

$$E_S = E^c + k \text{pH}_S + (E_D)_S \quad (1.8)$$

măsurătoarea în sine reprezentând "etalonarea pH-metrului". În consecință, se poate scrie că:

$$\text{pH}_X = \text{pH}_S + (E_X - E_S) \cdot k \quad (1.9)$$

considerând (cu o mică aproximare, cum atestă norma IUPAC) că diferența $[(E_D)_X - (E_D)_S]$ între cele două potențiale de difuzie este nulă.

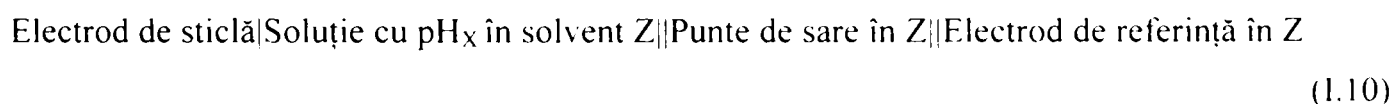
Ecuția (1.9), care implică cele două celule de măsurare gemene (1.5) și (1.7), se constituie de fapt ca ecuația operațională a pH-metriei, valabilă astfel pentru orice solvent Z considerat. Aici trebuie precizat că, în general, pentru un anumit solvent poate apărea și contextul unui amestec mixt apos-organic $Z = W + O$, în care $W = \text{apă}$ și $O = \text{cosolvent organic}$. Privit astfel, orice amestec de acest tip acoperă toată plaja de compoziții $0 < W < 100\%$.

Trebuie de asemenea subliniat că pentru aplicarea ecuației (1.9) se impune urmărirea cu strictețe a celor patru condiții operaționale privind cele două celule de măsurare mai sus menționate și anume:

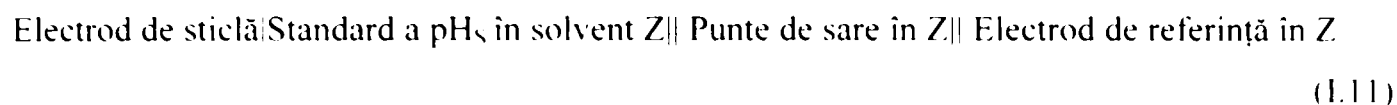
- (i) același cuplu de electrozi;
- (ii) aceeași punte de sare;
- (iii) același solvent;
- (iv) aceeași temperatură.

Încălcând una sau mai multe din aceste patru condiții, măsurarea pH-ului se transformă în achiziția unui număr a cărui valoare este eronată având aceeași semnificație fizică.

Utilizarea celulelor de măsurare de tip (1.5) și (1.7) ca atare, deși are semnificație definitivă clară nu este indicată pentru măsurători de rutină în laborator și nici în monitorizările industriale din cauza complexității și dificultății de utilizare a electrodului de hidrogen. În consecință, un astfel de electrod este substituit cu succes prin așa-numitul "electrod de sticlă" (electrod ion-selectiv cu membrană de sticlă, senzor de ioni H^+ și respectiv de pH cu o dependență similară a potențialului relativ de electrod $E_{\text{STICLĂ}}$ în funcție de pH ca cea a electrodului de hidrogen). În consecință, celula (1.5) va avea următoarea configurație:



Drept urmare, celula de măsurare (I.7) devine:



Cu toate acestea, ecuația operațională rămâne tot ecuația (I.9) și aplicarea ei în practică conduce la sau se confruntă cu următoarele situații:

- electrodul de sticlă are o rezistență electrică de aproximativ $10^9 \Omega$, ceea ce obligă utilizarea, drept instrument de măsură a potențialului relativ (diferenței de potențial a celulei), a unui voltmetru electronic cu impedanță înaltă ($> 10^{14} \Omega$), obținându-se astfel "pH-metrul";
- sticla, fiind o fază metastabilă, tinde încet să îmbătrânească înrăutățind selectivitatea sa ionică față de ionul de H^+ , astfel încât coeficientul teoretic al relației de tip Nernst k , factorul de pantă teoretic ("theoretical slope factor") din ecuația liniară (I.9) tinde să scadă cu timpul devenind un factor de pantă practic ("practical slope factor") ceea ce conduce la o valoare $k' < k$ care trebuie compensată cu o comanda potrivită. Această posibilitate devine limitată la valori micș ale k' (până la $k' = 0,8 k$). După un anumit număr de ore de funcționare, din fericire destul de mare, electrodul de sticlă trebuie îndepărtat și înlocuit cu un altul nou;
- pentru a controla diminuarea lui k' în timp, recomandările IUPAC specifică exact [38] că trebuie utilizată procedura de verificare periodică "bracketing standards technique", care constă în a utiliza două standarde pH_{S1} și pH_{S2} și în a realiza trei măsurători a forței electromotoare în loc de două, adică :

$$E_X = E^{\circ'} + k' pH_X ; \quad E_{S1} = E^{\circ'} + k' pH_{S1} \quad \text{și} \quad E_{S2} = E^{\circ'} + k' pH_{S2}$$

Se consideră că valoarea lui k' este dată de :

$$k' = (E_{S2} - E_{S1}) / (pH_{S2} - pH_{S1}) \quad (\text{I.12})$$

și pH_X necunoscut este dat de:

$$pH_X = pH_{S1} + (E_X - E_{S1}) (pH_{S2} - pH_{S1}) / (E_{S2} - E_{S1}) \quad (\text{I.13})$$

Ecuatia (I.11) care implică așa-numita "calibrare a pH-metrului prin intermediul a două standarde", este în special recomandată operatorului implicat în măsurători pH-metrice riguroase.

Celor trei situații amintite mai sus le trebuie adăugată următoarea situație (pe care o vom numi "efectul convențiilor de marcare"), cauzată în întregime de "erorile" producătorilor de electrozi ion-selectivi, descrisă în continuare. Substituirea electrodului de hidrogen cu cel de sticlă înseamnă deplasarea graficului E_X în funcție de pH cu o constantă care conduce la o diferență $E_X - E_S$ corectată (și astfel avem de-a face cu o măsurătoare corectă și fără influență perturbatoare).

Similar, înlocuirea unui electrod de referință (să presupunem cel de calomel) cu un altul (să presupunem cel de AgCl), va deveni astfel fără influență, din aceleași motive expuse mai sus.

Producătorii au ținut cont de asemenea posibile modificări structurale, alegând în particular un pH ≈ 7 pentru soluția internă a electrodului de sticlă, ceea ce face ca graficul E în funcție de pH să devină simetric în raport cu pH = 7. O asemenea condiție de tip practic conduce la o scară apoasă pH-metrică simetrică (adică jumătate cu forța electromotoare (fem) sau tensiunea electrică măsurată pozitivă și jumătate cu forța electromotoare sau tensiunea „negativă”) în raport cu pH = 7, și astfel la o scală voltmetrică simetrică în raport cu $V = 0$, care este fără doar și poate utilă în măsurarea tensiunii.

Respectând normele IUPAC [39] pentru exprimarea potențialului de electrod relativ și celula de măsurare (inclusiv pentru $E_{\text{CELULĂ}} > 0$ definit ca $E_{(-)} - E_{(+)}$) [39], o aplicare generală la măsurătorile de potențial de electrod relativ a unui electrod ion-selectiv, implicit de pH, se exprimă prin relația (folosită și de producătorii de electrozi ion-selectivi):

$$E_{\text{CELULĂ}} = E_{\text{ELECTROD ION-SELECTIV}} - E_{\text{REFERINȚĂ}} \quad (\text{I.14})$$

unde referința joacă rolul de „electrod stâng”.

În acest context ecuația operațională (I.11) pentru exprimarea pH-ului devine:

$$\text{pH}_X = \text{pH}_S - (E_X - E_S) / k \quad (\text{I.15})$$

Tabelul I.5, în care ISE = Electrodul Ion-Selectiv, cuprinde deosebirile și asemănările celor două convenții amintite privind definirea unei „forțe electromotoare pozitive” de tip $E_{(-)} - E_{(+)}$ cu $E_{\text{CELULĂ}} > 0$ și a unei măsurători de potențial de tip $E_{\text{CELULĂ}} = E_{\text{ELECTROD DE LUCRU}} - E_{\text{ELECTROD REFERINȚĂ}}$ particularizată pentru măsurătorile de pH (când $E_{\text{CELULĂ}}$ poate fi pozitiv

sau negativ)

Tabelul I.5. Deosebirile și asemănările dintre convenția IUPAC și cea a fabricanților

<u>CONVENȚIA IUPAC</u>	<u>CONVENȚIA FABRICANȚILOR</u>
$E_{\text{CELULĂ}} = E_{\text{DREFAPIA}} - E_{\text{STĂNGA}} = E_{(+)} - E_{(-)}$	$E_{\text{CELULĂ}} = E_{\text{ISE}} - E_{\text{REFERINȚĂ}}$
Cazul pH -ului (ISE = STICLĂ)	
(-)STICLĂ Soluția cu pH_X sau Standard la pH_S REFER. (-)	REFER. Soluția cu pH_X sau Standard la pH_S STICLĂ
$E_X = U - k \log (a_H)_X = U + k \text{pH}_X$ (măsurare)	$E_X = U + k \log (a_H)_X = U - k \text{pH}_X$ (măsurare)
$E_S = U - k \log (a_H)_S = U + k \text{pH}_S$ (literatură)	$E_S = U + k \log (a_H)_S = U - k \text{pH}_S$ (literatură)
$\text{pH}_X = \text{pH}_S + (E_X - E_S) / k$ (determinare cu un singur standard)	$\text{pH}_X = \text{pH}_S - (E_X - E_S) / k$ (determinare cu un singur standard)
$E_X = U - k^* \log (a_H)_X = U + k^* \text{pH}_X$ (măsurat)	$E_X = U + k^* \log (a_H)_X = U - k^* \text{pH}_X$ (măsurat)
$E_{S1} = U - k^* \log (a_H)_{S1} = U + k^* \text{pH}_{S1}$ (primul standard din literatură)	$E_{S1} = U + k^* \log (a_H)_{S1} = U - k^* \text{pH}_{S1}$ (primul standard din literatură)
$E_{S2} = U - k^* \log (a_H)_{S2} = U + k^* \text{pH}_{S2}$ (al doilea standard din literatură)	$E_{S2} = U + k^* \log (a_H)_{S2} = U - k^* \text{pH}_{S2}$ (al doilea standard din literatură)
$\text{pH}_X = \text{pH}_{S1} + [(E_X - E_{S1}) (\text{pH}_{S2} - \text{pH}_{S1})] / (E_{S2} - E_{S1})$ (determinare cu două standarde)	
este ecuația operațională generală (bracketing standard technique), și nu prezintă explicit k^* : k^* va fi determinat oricum (vezi formula următoare) acceptându-se deteriorarea progresivă a electrodului de sticlă	
$k^* = (E_{S2} - E_{S1}) / (\text{pH}_{S2} - \text{pH}_{S1})$	$k^* = - (E_{S2} - E_{S1}) / (\text{pH}_{S2} - \text{pH}_{S1})$

Cazul general al **pI_{on}**

(-) ISE[pentru I⁺] Soluția cu pI_X sau Standard la pI_SREFER.(+)	REFER. Soluția cu pI_X sau Standard la pI_S ISE
(-)RIFER Soluția cu pI_X sau Standard la pI_S ISE[pentru I⁺](+)	
Ecuații valabile fie pentru I = cation ↓ fie pentru I = anion, cu $ z_I $ în valoare absolută	Ecuații valabile fie pentru I = cation ↓ fie pentru I = anion, dar z_I va fi luat cu semnul său
$E_X = U - (k/ z_I) \log (a_I)_X = U + (k/ z_I) \text{pI}_X$ (măsurat)	$E_X = U + (k/ z_I) \log (a_I)_X = U - (k/ z_I) \text{pI}_X$ (măsurat)
$E_S = U - (k/ z_I) \log (a_I)_S = U + (k/ z_I) \text{pI}_S$ (literatură)	$E_S = U + (k/ z_I) \log (a_I)_S = U - (k/ z_I) \text{pI}_S$ (literatură)
$\text{pI}_X = \text{pI}_S + z_I (E_X - E_S) / k$	$\text{pI}_X = \text{pI}_S - z_I(E_X - E_S) / k$

(determinare cu un singur standard)	(determinare cu un singur standard)
$E_X = U - (k^*/ z_I) \log (a_I)_X = U + (k^*/ z_I) pl_X$ (măsurat)	$E_X = U + (k^*/ z_I) \log (a_I)_X = U - (k^*/ z_I) pl_X$ (măsurat)
$E_{S1} = U - (k^*/ z_I) \log (a_I)_{S1} = U + (k^*/ z_I) pl_{S1}$ (primul standard din literatură)	$E_{S1} = U + (k^*/ z_I) \log (a_I)_{S1} = U - (k^*/ z_I) pl_{S1}$ (primul standard din literatură)
$E_{S2} = U - (k^*/ z_I) \log (a_I)_{S2} = U + (k^*/ z_I) pl_{S2}$ (al doilea standard din literatură)	$E_{S2} = U + (k^*/ z_I) \log (a_I)_{S2} = U - (k^*/ z_I) pl_{S2}$ (al doilea standard din literatură)
$pl_X = pl_{S1} + [(E_X - E_{S1}) (pl_{S2} - pl_{S1})] / (E_{S2} - E_{S1})$ (determinare cu două standarde) este ecuația operațională generală (bracketing standard technique), și nu prezintă explicit k^* ; k^* va fi determinat oricum (vezi formula următoare) acceptându-se deteriorarea progresivă a electrodului de ISE	
$k^* = z_I (E_{S2} - E_{S1}) / (pl_{S2} - pl_{S1})$	$k^* = -z_I (E_{S2} - E_{S1}) / (pl_{S2} - pl_{S1})$
<p>Semnificații: E = forța electromotoare [fem] a celulei sau a potențialului de electrod; a = activitatea ionului indicat; k = (coeficientul nernstian teoretic) = 2,303 RT/F; k^* = panta reală [factor de pantă] $\leq k$; I = contraion [de ISE valența z_I] al membranei ion-selective, care este ionul "detectat" selectiv; ISE = Electrode Ion-Selective; pl = $-\log(a_I)$; indice S = standard</p>	

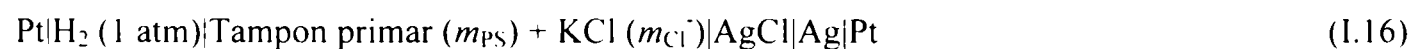
1.6. DETERMINAREA STANDARDDELOR pH-METRICE PRIMARE SI SECUNDARE

Așa cum arată ecuația pH-metrică operațională exprimată fie sub forma (I.11), fie sub forma (I.15) și chiar ecuația (I.13) a procedurii celor două standarde (bracketting standards = standarde de delimitare), pentru măsurarea pH-ului trebuie obligatoriu avut la dispoziție unul sau mai multe standarde, pentru că măsurarea pH-ului nu este o măsurare absolută ci o măsurare relativă, deci de comparare. Această condiție esențială stă la baza procedurilor de determinare a standardelor pH-metrice primare și secundare, deci în special a “soluțiilor tampon” de pH cunoscut cu precizie. Standardele primare (simbolizate pH_{PS} , PS = standard primar) sunt caracterizate ca materiale de înaltă puritate certificată de laboratoare oficiale de acreditare și satisfac exigențe de înaltă precizie și fiabilitate, fiind precizate incertitudinile tipice de $\leq \pm 0.003$ pH, în timp ce standardele secundare (simbolizate pH_{SS} , SS = standard secundar) sunt caracterizate ca materiale de nivel și puritate mică prezentând incertitudini tipice de ordinul ± 0.01 pH.

Bazele experimentale pentru determinarea standardelor pH-metrice, recunoscute de IUPAC sunt potențimetriă cu celule reversibile (specifică pentru primari) sau cu celule ireversibile (specifică pentru cei secundari). În subcapitolele următoare vor fi prezentate separat cele două proceduri de determinare.

1.6.1. Determinarea standardelor pH-metrice primare (pH_{PS})

Așa cum este prezentată în documentul concludiv al IUPAC, domeniul „*Analytical Chemistry Division*” [38], determinarea standardelor primare este bazată pe măsurări potențimetrice de înaltă precizie pe “Celula tip Harned” [38], care este definită drept “metoda primară” și are următoarea configurație:



care este reversibilă (adică fără contact lichid-lichid, lichid și potențial de difuziune sau potențiale de membrană implicate în determinările standardelor secundare) și în concordanță perfectă cu cerințele termodinamicii. Din expresia nernstiană a forței electromotoare a celulei tip Harned avem:

$$\text{pH} = (E_{1.16} - E^\circ) / k - \log(m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-}) \quad (1.17)$$

în care γ_{Cl^-} este coeficientul individual de activitate (necunoscut) al ionului Cl^- – la molalitate operațională variabilă m_{Cl^-} (notată în momentul preparării) – al sării de KCl adăugată în tamponul primar de molalitate constantă m_{ps} și E° este forța electromotoare standard a celulei (1.16), care este determinată în special pe baza măsurătorilor din celula reversibilă (1.18):



utilizând o procedură cunoscută din electrochimia clasică.

Chiar dacă, pH-ul era cunoscut altădată prin valoarea lui $E_{1.16}$ măsurată, E° și molalitatea m_{Cl^-} a KCl, rămânea de determinat valoarea lui γ_{Cl^-} . Această mărime este imposibil de determinat exact termodinamic pentru că γ_{Cl^-} este o mărime netermodinamică, fiind vorba de un ion individual. În consecință IUPAC, pe baza unui studiu amplu realizat de „National Bureau of Standards”, a stabilit (în urma unui acord internațional unanim) că mărimea γ_{Cl^-} va fi cuantificată prin intermediul așa numitei “ecuații a lui Bates-Guggenheim”[38]:

$$\log(\gamma_{\text{Cl}^-}) = -A_Z I^{1/2} / [1 + 1.5 (I \epsilon_W \rho_Z / \epsilon_Z \rho_W)^{1/2}] \quad (1.19)$$

în care: A_Z este constanta fundamentală din teoria Debye și Hückel, $I = \frac{1}{2} \sum (m_i z_i^2)$ este tăria ionică a soluției mixte din celula (1.16), ϵ și ρ sunt respectiv permitivitatea relativă (= costanta dielectrică) și densitatea (kg/dm^3) solvenților specificați sub formă de indice (W = apă, Z = solventul mixt apos-organic W+O). Ecuația lui Bates-Guggenheim fiind bazată pe aproximări este valabilă doar pentru tăriile ionice mai mici sau egale cu 0.1 moli/kg. În consecință, bazat pe un asemenea principiu, în prezent este posibilă calcularea pH-ului pentru fiecare compoziție de electrolit mixt a celulei (1.16). Totuși, aceste valori de pH nu sunt încă standarde primare, pentru că fiecare dintre ele resimt diferit (chiar dacă pentru perioade scurte) interacțiunea dintre tamponul primar și sarea KCl adăugată. Drept urmare (ultimul pas al procedurii), toate valorile de pH mai sus menționate vor fi exprimate grafic în funcție de molalitatea m_{Cl^-} a KCl și extrapolate liniar la $m_{\text{Cl}^-} = 0$. Valoarea punctului de intersecție cu ordonata este astfel „purificat” de interacțiunile mai sus menționate și i se poate atribui astfel calificativul de „standard pH-metric primar”.

Corelările interne între diverșii pași ai procedurii studiate pot fi mai bine evidențiate în

schema bloc din Figura I.1 prezentată mai jos:

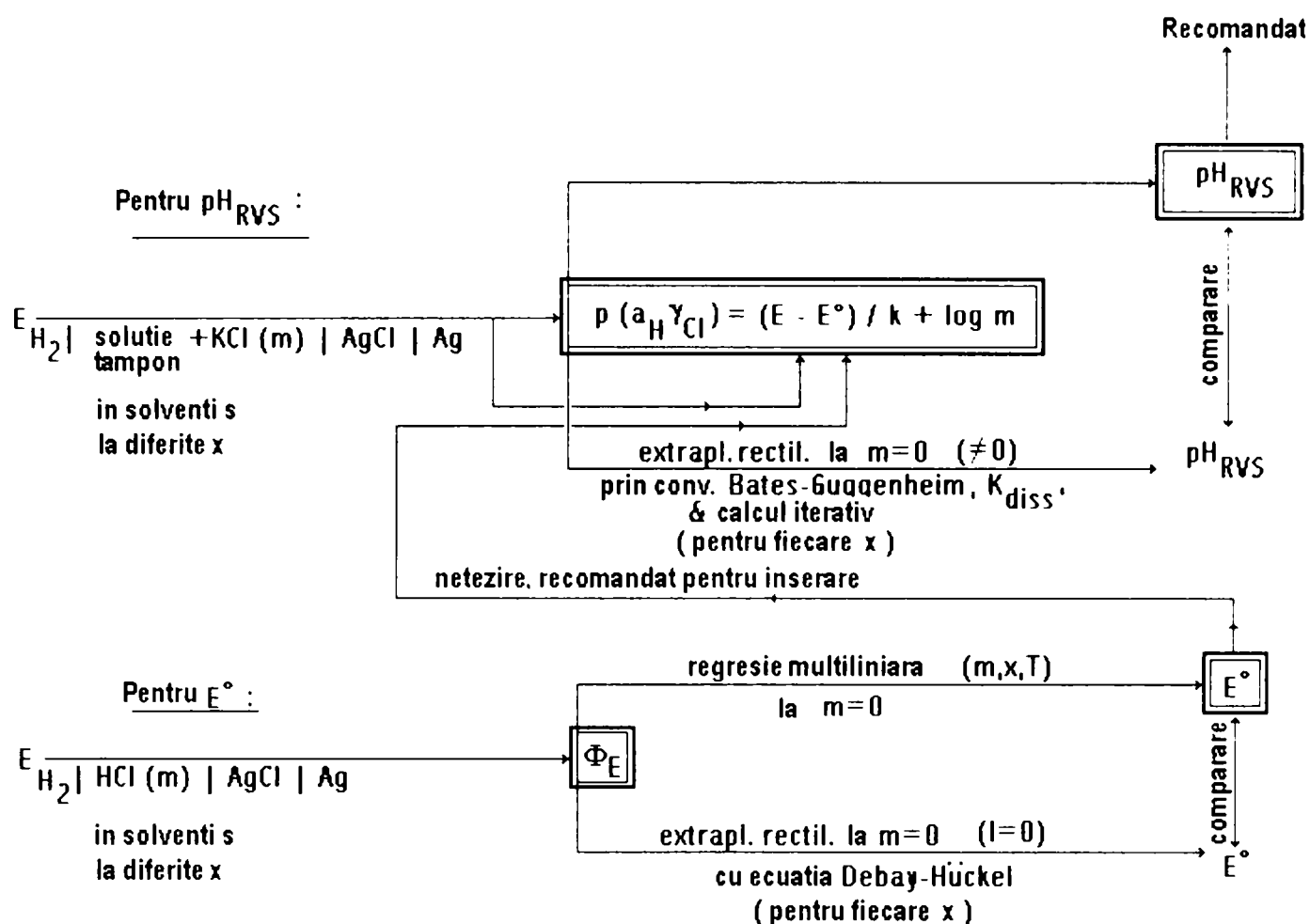
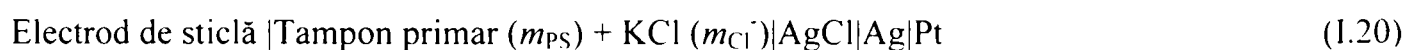


Figura I.1. Corelări între mărimile interdependente și prelucrările lor în vederea determinării valorilor pH_{RVS} [42]

IUPAC, în documentul deja amintit [38] a publicat 7 standarde pH-metrice primare și peste 15 standarde pH-metrice secundare „*apoase*”, dar situația solvenților neapoși și micști apoși-organici rămâne încă neelucidată în totalitate [40,41].

În cazul celulei tip Harned (I.16), „extrapolată” într-o celulă de măsurare de pH, aceasta va fi modificată prin înlocuirea electrodului de hidrogen cu electrodul de sticlă (cum s-a procedat pentru pilele (I.12) și (I.13)):



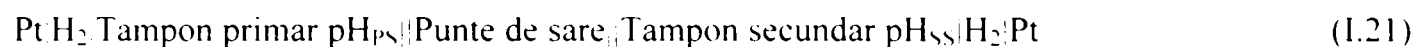
Chiar dacă diferențele de potențial reversibile $E_{I.16}$ ale acestei pile se calculează prin aceeași procedură completă, deja folosită pentru celula nemodificată tip Harned, pH-ul obținut

nu va fi standard primar pH_{PS} , ci mai degrabă un standard secundar.

Aceasta se datorează faptului că introducerea electrodului de sticlă (care este un electrod ionoselectiv cu membrană) în celula studiată va conduce la apariția unui „element de tip difuziv” (potențial de membrană, mărime netermodinamică), aceasta inducând celulei un caracter de „*celulă parțial ireversibilă*” care se abate de la criteriul riguros termodinamic de „*celulă reversibilă*”, esențial pentru obținerea standardelor primare.

I.6.2. Determinarea standardelor pH-metrice secundare (pH_{SS})

Folosirea celulei tip Harned “modificată” și “ireversibilă” prin introducerea electrodului de sticlă (ce obligă folosirea voltmetrului electronic pentru măsurarea diferenței de potențial reversibile, care limitează rezoluția la ± 0.0001 V, deci la ± 0.0017 pH) nu este unica metodă recunoscută de IUPAC pentru obținerea standardelor pH-metrice secundare. Cea mai avantajoasă metodă este bazată pe folosirea celulei, natural ireversibilă, tip Baucke:



formată din doi electrozi de hidrogen la presiune egală $p_{\text{H}_2} = 1$ atm. O asemenea celulă prezintă o rezistență electrică globală foarte mică și în consecință măsurarea diferenței de potențial reversibile $E_{1,21}$ poate fi realizată prin intermediul potențiometrului, ceea ce poate asigura o acuratețe de citire de ± 0.01 mV. În acest fel diferența de potențial reversibilă $E_{1,21}$, neglijând potențialul de difuzie (care se presupune că este minimizat de puntea de sare într-o manieră corectă), este dată de relația:

$$E_{1,21} = k (\text{pH}_{\text{SS}} - \text{pH}_{\text{PS}}) \quad (\text{I.22})$$

în care, pH_{PS} este cunoscut, în timp ce pH_{SS} este determinat.

În același context, celula tip Baucke poate fi folosită, de exemplu, pentru verificarea identității unui standard primar (pH_{PS}) nou, cu un standard primar pH_{PS} de aceeași compoziție nominală dar puțin mai “vechi”. Într-un astfel de caz nu se așteaptă o diferență semnificativă de pH între cele două standarde și în consecință potențialul de difuzie între cele două soluții se poate considera a fi nul, deci nu mai este necesară folosirea punții de sare, ceea ce reprezintă o simplificare experimentală importantă.

1.6.3. Mărimea nominală a scalei pH-metrice în diferiți solvenți Z

După cum se precizează în literatură [42,43], mărimea nominală a scalei pH-metrice într-un solvent determinat Z este dată de $pK_{AP} = -\log K_{AP}$, în care K_{AP} este „constanta de autoprotoliză” a solventului din următoarea reacție autoprotolitică :



care, în cazul particular al apei, devine de forma:



Cel mai cunoscut și utilizat solvent este apa pură unde $K_{H_2O} = 1.008 \times 10^{-14}$, deci $pK_{H_2O} = 14$. În consecință mărimea scalei pH-metrice apoase este de 14 unități, cu punctul neutru $pH_{NEUTRU} = \frac{1}{2} pK_{H_2O} = 7$.

Un alt exemplu îl constituie acetonitrilul CH_3CN , pentru care $pK_{CH_3CN} = 1.0 \times 10^{-28}$, adică $pK_{CH_3CN} = 28$, iar punctul neutru va rezulta la $pH_{NEUTRU} = \frac{1}{2} pK_{CH_3CN} = 14$. Este evident că o valoare de $pH = 14$ în CH_3CN este un pH neutru, dar fizic diferă total de pH-ul apos $pH_{H_2O} = 14$ care este la extremitatea limitei bazice. Deci, se prevede de pe acum o realitate dificilă, aceea a problemei de neasemănare între pH-urile în diverși solvenți, neasemănare ce poate fi înlăturată doar dacă se poate cuantifica așa numitul “efect primar de solvent pe ionul H^+ ” [37,44] despre care se va discuta în următoarele subcapitole.

Constanta de autoprotoliză a unui solvent oarecare este o mărime riguros termodinamică și poate fi determinată cu precizie potențiometrică cu ajutorul pilelor reversibile descrise în literatură [40]. Aceasta a fost determinată pentru diverși solvenți neapoși și pentru un număr nelimitat de solvenți micști apoși-organici: datele disponibile până în prezent au fost strânse și clasificate într-un document oficial IUPAC publicat în anul 1987 [42].

I.6.4. Efectul primar de solvent și condițiile de comparare între scalele pH-metrice în diverși solvenți

Anumite standarde pH_{PS} sau pH_{SS} , la orice valoare de pH măsurat în solventul Z, sunt valabile *doar* pentru scala de pH în *acel* solvent, *nefiind* fizic comparabile cu standardele pH_{PS} și pH_{SS} la anumite valori de pH măsurate în *apă*. Se poate demonstra [44] că pentru a face pH_Z (care este măsurat în solventul Z) comparabil cu pH_W (măsurat în apă) pe o scală unică intersolvențială, valoarea pH_Z trebuie să fie convertită la $pH_{Z/W}$ după ecuația (I.25):

$$pH_{Z/W} = pH_Z - \log(\gamma_t) = pH_Z + [(E^{\circ}_{H_2,ABS})_W - (E^{\circ}_{H_2,ABS})_Z] / k \quad (I.25)$$

unde γ_t este așa zisul "coeficient al activității de transfer" al H^+ , adică **efectul primar de solvent referitor la H^+** : cu alte cuvinte, $\log(\gamma_t)$ este o măsură a variației de energie liberă standard a lui Gibbs care însoțește transferul ionului H^+ de la starea standard în apă la starea standard în Z. Astfel se realizează cuantificarea în termenii diferenței $[(E^{\circ}_{H_2,ABS})_W - (E^{\circ}_{H_2,ABS})_Z]$ potențialelor standard **absolute** ale electrodului senzor de H^+ în apă (W), respectiv în Z. Pentru că nu există o metodă termodinamică corectă de determinare a diferenței de potențiale standard absolute studiată, este inevitabilă apelarea la metode extra-termodinamice. Din acest motiv există o discrepanță mare între valorile lui $\log(\gamma_t)$ estimate de autori diferiți. Acordând credit datelor cunoscute de Izmailov, se obține figura I.2, în care sunt prezentate scalele pH-metrice pentru Acetonitril, N-Metilformamidă, Formamidă și Etanol comparativ cu scala pH-metrică clasică a Apei [45]:

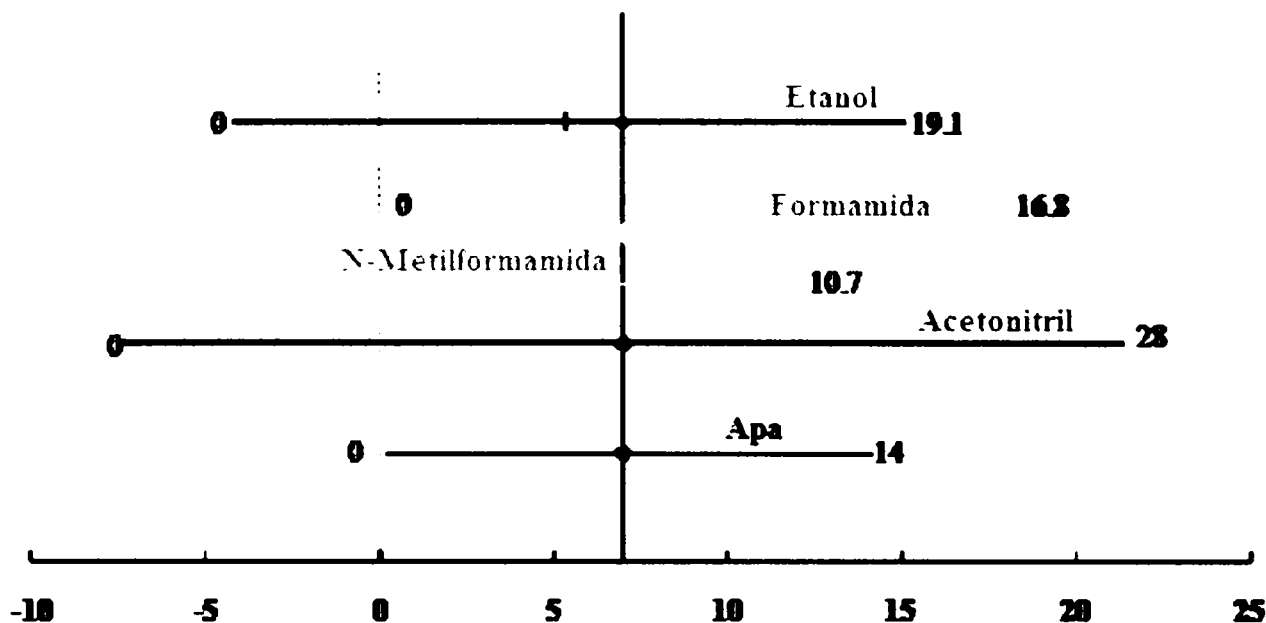


Figura I.2. Prezentarea comparativă a diverselor scale pH-metrice

I.7. BIBLIOGRAFIE

- [1] K. Isutzu, "*Electrochem. in Nonaqueous Solutions*", Wiley-VCH, Weinheim (2002)
- [2] J.O'M.Bockris, A.K.N.Reddy, "*Modern Electrochemistry*", London (1998)
- [3] Derek Pletcher, Frank C. Walsh, "*Industrial Electrochemistry*", 2nd Edn., Kluwer Academic Publishers, New York (1990)
- [4] H. Lund, M. Baizer, "*Organic Electrochemistry: an Introduction and a Guide*", 3rd rev. Edn., Dekker, New York (1992)
- [5] H. Lund, O. Hammerich, "*Organic Electrochemistry*", 4th rev. Edn., Dekker, New York (2000)
- [6] C.A. Vincent, B. Scrosati, "*Modern Batteries: an Introduction to Electrochemical Power Sources*", 2nd Edn., Butterworth-Heinemann (1998)
- [7] B.E. Conway, "*Electrochemical Superconductors. Scientific Fundamental and Technological Applications*", Kluwer Academic Plenum Publishers, New York (1999)
- [8] J. Heinze, in ref. [5], Chapter 32
- [9] A.F. Diaz, in ref. [4], Chapter 33
- [10] *Electrochim. Acta*, 44, 2969-3272 (1999)
- [11] P.R. Mussini, T. Mussini, S. Rondinini, *Pure Appl. Chem.*, 69(5), 1007 (1997)
- [12] J.F. Coetzee, "*Recommended Methods for the Purification of Solvents and Tests for Impurities*", Pergamon Press (1982)
- [13] H.J. Reich, J.P. Borst, R.R. Dykstra, D. P. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 8728 (1993)
- [14] E. Vauthey, A.V.Parker, B. Nohova, D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 9182 (1994)
- [15] Y. Wang, Y. Tominaga, *J. Chem. Phys.*, 101, 3453 (1994)
- [16] F.Mafune, Y.Hashimoto, M.Hashimoto, T.Kondow, *J. Phys. Chem.*, 99, 13814 (1995)
- [17] D.C. Daffy, P.B. Davies, A. M. Creeth, *Langmuir*, 11, 2931 (1995)
- [18] Faguy, N.S. Marinkovic, R.R. Azic, *J. Electroanal. Chem.*, 407, 209 (1996)
- [19] Razumas, K. Larsson, Y. Mieziš, T. Nylander, *J. Phys. Chem.*, 100, 11766 (1996)
- [20] X. M. Ren, P. G. Pickup, *Electrochim. Acta*, 41, 1877 (1996)
- [21] M.T. Koper, C. Hartnig, P. Vassilev, "*Ab initio and classical molecular dynamics simulations of electrode reactions*", key note lecture at the 4th International Conference: Electrocatalysis (ECS'02), 23-25 September 2002, Como, Italy (2002)
- [22] P.Turk, "*Computer Simulation of Electrolytic Solutions*", The Physics and Chem of Aqueous Solutions, M.C.Bellisent-Funel and G.V.Neilson, Eds. NATO ASI serie, 205:409 (1987)
- [23] R.A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 24, 4966 (1956)
- [24] R.A. Marcus, *Electrochimica Acta*, 13, 955 (1968)

- [25] R.A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986)
- [26] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "*Electrochemical Methods: fundamentals and applications*", Wiley, New York, pp.117-132 (2001)
- [27] T. Chen, G. Hefter, Y. Marcus, *J. Sol. Chem.*, 29 (3), 201 (2000)
- [28] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (22), 3533 (1963)
- [29] S.Rondinini, P.Longhi, P.R. Mussini, T.Mussini, *Pure Appl. Chem.*, 59, 1693, (1987)
- [30] V. Gutmann, "*The donor-acceptor approach to molecular interactions*", Plenum Press, New York (1978)
- [31] E.M. Kosower, "*An Introduction to Phys. Organic Chem.*" Wiley, New York (1968)
- [32] C. Reichardt in A.D. Buckingham, E. Lippert, S. Bratos Eds., "*Organic Liquids*", Wiley, New York, pp. 269-291 (1978)
- [33] J.L.M. Abboud, M.J. Kamlet, R.W. Taft in R.W.Taft, Ed., "*Progress in Physical Organic Chemistry*", Interscience-Wiley, New York, Vol. 13, pp. 485-630 (1981)
- [34] C. Kalidas, G. Hefter, Y. Marcus, *Chem. Rev.*, 100 (3), 819 (2000)
- [35] J.A.Riddick, W.B.Bunger, "*Organic Solvents*", Wiley-Intescience, New York, 3rd Ed. (1970)
- [36] Y. Marcus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1751 (1994)
- [37] T.Mussini, A.K.Covington, P.Longhi, S.Rondinini, *Pure Appl. Chem.* 57 865-876 (1985)
- [38] R.P.Buck, S.Rondinini, A.K.Covington, F.G.K.Baucke, C.M.A.Brett, M.F. Camoes, M.J.T. Milton, T.Mussini, R.Naumann, K.W.Pratt, P.Spitzer, G.S.Wilson, *Pure Appl. Chem.* 74 2169-2200 (2002)
- [39] R.G.Bates, "*Determination of pH – Theory and practice*", 2nd edn., Wiley, New York, , pp.13,14 (1973)
- [40] P.R.Mussini, T.Mussini, S.Rondinini, *Pure Appl. Chem.* 69 1007-1014 (1997)
- [41] T.Mussini, G.Meyer, P.R.Mussini, *pH measurements in difficult media: definitions, standards and procedures, International Electrotechnical Commission. Technical Report* (2004)
- [42] S.Rondinini, P.Longhi, P.R.Mussini, T.Mussini, *Pure Appl. Chem.* 59 1693 (1987)
- [43] R.G.Bates, "Determination of pH – Theory and practice", 2nd edn., Wiley, New York, pp.183,227 (1973)
- [44] R.G.Bates, "Determination of pH – Theory and practice", 2nd edn., Wiley, New York, pp.225-228 (1973)
- [45] L. Falciola, P.R. Mussini, T. Mussini, **D. Dumitrel** "*Implementing in nonaqueous solvents the newly IUPAC-endorsed scheme for primary pH standardization*", 55th Annual Meeting of the ISE, Thessaloniki, Greece, 19-24 September 2004.

II

EFECTUL DE MEDIU PRIMAR ȘI SOLVATAREA IONICĂ

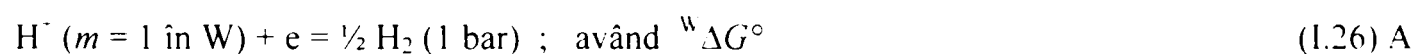
II.1. EFECTELE DE MEDII PRIMARE ȘI SOLVATAREA IONICĂ: NOȚIUNI GENERALE

II.1.1. Efectul de mediu primar asupra unui ion H^+

Descrierea conceptuală a *efectului de mediu primar* (*pme -primary medium effect*) este detaliată pentru cazul simbolic al ionului H^+ , datorită importanței metodologiei pH-metrice, dar această teorie poate fi evident extinsă la oricare alt ion *mutatis mutandis* (ținând seama de numărul de sarcină și de semn) [1].

Efectul de mediu primar asupra unui ion de H^+ este definit prin variația ΔG° a energiei libere Gibbs ce însoțește transferul ionului H^+ din starea standard din apă W (considerând că: $m_{H^+} = 1$ în W) în starea standard dintr-un solvent neapos sau mixt apos-organic Z (considerând că: $m_{H^+} = 1$ în Z). În astfel de condiții ale stării standard, reacția electrodului de hidrogen, scrisă în conformitatea cu regula IUPAC publicată în 1953 în "General Assembly" din Stockholm [1,2] poate fi exprimată după cum urmează:

În Apă (W):



În solvent neapos sau mixt apos-organic (Z):



Scăzând ecuația (I.26 B) din (I.26 A) obținem reacția de transfer dorită:



a cărei variație a energiei libere Gibbs $\Delta G^\circ_{W \rightarrow Z}$ este:

$$\begin{aligned}\Delta G_{W,Z}^{\circ} &= {}^W\Delta G^{\circ} - {}^Z\Delta G^{\circ} = RT \ln \left[\frac{(\gamma_{H^+} = 1 \text{ în } Z)}{(\gamma_{H^+} = 1 \text{ în } W)} \right] = \\ &= RT \ln \left(\frac{{}^Z\gamma_{H^+}^{\circ}}{{}^W\gamma_{H^+}^{\circ}} \right) = RT \ln (\gamma'_{H^+})\end{aligned}\quad (1.28)$$

unde trebuie subliniat că raportul $\left[\frac{(\gamma_{H^+} = 1 \text{ în } Z)}{(\gamma_{H^+} = 1 \text{ în } W)} \right] \neq 1$, și γ' este o notație simplificată alternativă (*coeficient de transfer de activitate*) acceptată de IUPAC.

Dar:

$${}^W\Delta G^{\circ} = - {}^W E_{H_2}^{\circ} F \quad \text{și} \quad {}^Z\Delta G^{\circ} = - {}^Z E_{H_2}^{\circ} F \quad (1.29)$$

Prin urmare:

$$\Delta G_{W,Z}^{\circ} = F ({}^Z E_{H_2}^{\circ} - {}^W E_{H_2}^{\circ}) = RT \ln \left(\frac{{}^Z\gamma_{H^+}^{\circ}}{{}^W\gamma_{H^+}^{\circ}} \right) = 2.303 RT \log \left(\frac{{}^Z\gamma_{H^+}^{\circ}}{{}^W\gamma_{H^+}^{\circ}} \right) \quad (1.30)$$

adică:

$$\frac{{}^Z\gamma_{H^+}^{\circ}}{{}^W\gamma_{H^+}^{\circ}} = \text{alog} \left[\frac{{}^Z E_{H_2}^{\circ} - {}^W E_{H_2}^{\circ}}{k} \right] \quad (1.31)$$

unde ${}^Z E_{H_2}^{\circ}$ și ${}^W E_{H_2}^{\circ}$ sunt potențialele standard absolute, neaccesibile experimental dar cu semnificație termodinamică, ale electrodului de hidrogen (care începând de acum, pentru a sublinia această situație, vor fi marcate prin adăugarea exponentului A = absolut: ${}^Z E_{H_2}^{\circ A}$ și ${}^W E_{H_2}^{\circ A}$), $k = 2.303 RT/F$, R = constanta gazelor ideale [$J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$], F = constanta lui Faraday [$C \text{ mol}^{-1}$], și T = temperatura absolută [K].

La măsurarea pH-ului, soluțiile, în solvent Z, respectiv W, se găsesc în condiții diferite de cele standard. În această situație, conform relației lui Nernst, potențialele absolut sunt:

În solvent Z:

$${}^Z E_{H_2}^A = {}^Z E_{H_2}^{\circ A} + k \log \left(\frac{{}^Z\gamma_{H^+} m_{H^+}}{1} \right) = {}^Z E_{H_2}^{\circ A} - k \left(\frac{{}^Z\text{pH}}{1} \right) \quad (1.32)$$

În apă (W):

$${}^W E_{H_2}^A = {}^W E_{H_2}^{\circ A} + k \log \left(\frac{{}^W\gamma_{H^+} m_{H^+}}{1} \right) = {}^W E_{H_2}^{\circ A} - k \left(\frac{{}^W\text{pH}}{1} \right) \quad (1.33)$$

Trebuie subliniat că cele două mărimi ${}^Z\text{pH}$ și ${}^W\text{pH}$ nu sunt fizic comparabile deoarece:

- ${}^Z\text{pH}$ este măsurat în Z (exponent) cu referire la condiția principală $\gamma_{H^+} = 1$ la diluție infinită în Z (indice);

în timp ce:

- ${}^W\text{pH}$ este măsurat în W (exponent) cu referire la condiția principală $\gamma_{H^+} = 1$ la diluție infinită în W (indice).

Prin urmare, pentru a face orice valoare a ${}^Z\text{pH}$ măsurată în solvent Z fizic comparabilă cu o valoare paralelă ${}^W\text{pH}$ măsurată în apă W, ${}^Z\text{pH}$ trebuie corectat la ${}^Z\text{pH}$ (astfel încât să rezulte ca fiind măsurat în Z (exponent) dar cu referință finală la condiția $\gamma_{H^+} = 1$ la diluție infinită în W (indice), folosind ${}^Z\text{pH}$ după cum urmează. Combinând (I.32) în (I.30) se obține:

$$\begin{aligned} {}^Z E^A_{H_2} &= {}^W E_{H_2}^{\circ A} + k \left[\log \left(\frac{{}^Z \gamma_{H^+}^{\circ}}{{}^W \gamma_{H^+}^{\circ}} \right) + \log \left(\frac{{}^Z \gamma_{H^+}}{Z} \right) + \log m_{H^+} \right] = \\ &= {}^W E_{H_2}^{\circ A} + k \left[\log \left(\frac{{}^Z \gamma_{H^+}^{\circ}}{{}^W \gamma_{H^+}^{\circ}} \right) - {}^Z \text{pH} \right] = {}^W E_{H_2}^{\circ A} + k \log \left(\frac{{}^Z \gamma_{H^+}}{Z} m_{H^+} \right) = \\ &= {}^W E_{H_2}^{\circ A} - k \left(\frac{{}^Z \text{pH}}{W} \right) \end{aligned} \quad (I.34)$$

unde:

$$\frac{{}^Z \gamma_{H^+}}{W} = \frac{{}^Z \gamma_{H^+}}{Z} \times \frac{{}^Z \gamma_{H^+}^{\circ}}{W} = \frac{{}^Z \gamma_{H^+}}{Z} \times \gamma_{H^+}^{\prime} \quad (I.35)$$

și, rezumând:

$$\begin{aligned} {}^Z\text{pH} \text{ (fizic comparabil cu } {}^W\text{pH apos)} &= \\ &= {}^Z\text{pH} - \log \left(\frac{{}^Z \gamma_{H^+}^{\circ}}{W} \right) = {}^Z\text{pH} + ({}^W E_{H_2}^{\circ A} - {}^Z E_{H_2}^{\circ A}) / k \end{aligned} \quad (I.36)$$

Este important de remarcat că $-\log \left(\frac{{}^Z \gamma_{H^+}^{\circ}}{W} \right)$ reprezintă valoarea (în scală „intersolvent”) acidității finale a scalei pH-metrice în solvent Z.

II.1.2. Aciditatea finală a scalei pH-metrice corespunzătoare fiecărui solvent

Convențional, aciditatea finală a scalei pH-metrice (cu lățimea $-\log({}'K_{\text{HP}})$) corespunzătoare fiecărui solvent Z (dar nenormalizată în termeni de efect de mediu primar) este dată de $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+} = 1) = -\log(m_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+} = 1) = 0$. Astfel:

Pentru scala de pH în apă (W):

$${}^{\text{W}}\text{pH} = -\log(m_{\text{H}^+} \cdot {}^{\text{W}}\gamma_{\text{H}^+} = 1) = 0 \quad (1.37)$$

Pentru scala de pH în solvent Z:

$${}^{\text{Z}}\text{pH} = -\log(m_{\text{H}^+} \cdot {}^{\text{Z}}\gamma_{\text{H}^+} = 1) = 0 \quad (1.38)$$

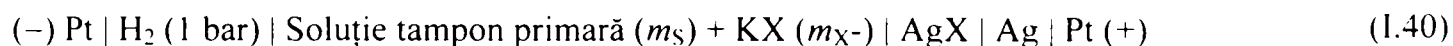
Pentru scala de pH normalizată „intersolvent”:

$${}^{\text{Z}}\text{pH} = -\log(m_{\text{H}^+} \cdot {}^{\text{Z}}\gamma_{\text{H}^+} \cdot {}^{\text{Z}}\gamma_{\text{H}^+}^{\circ}) = -\log({}^{\text{Z}}\gamma_{\text{H}^+}^{\circ}) \neq 0 \quad (1.39)$$

Dacă compoziția solventului mixt apos-organic studiat este de asemenea natură încât $Z \rightarrow W$ atunci $-\log\left({}^{\text{Z}}\gamma_{\text{H}^+}^{\circ}\right)$ [aciditate finală normalizată] $\rightarrow 0$.

II.1.3. Efectul de mediu primar asupra unui ion de halogen X^-

Efectul de mediu primar asupra unui ion de halogen X^- (Cl^- sau Br^-) este interesant în corelare cu principiul pH-metric, întrucât schema celulei pentru determinarea standardelor pH-metrice primare este de forma:



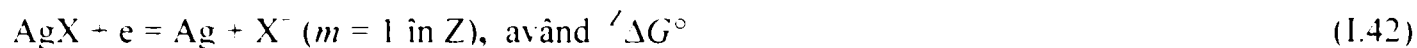
unde $X^- = \text{Cl}^-$ sau Br^- , și $\text{AgX} = \text{AgCl}$ sau AgBr reprezintă un electrod de tipul II argint/halogenură de argint.

În condiții standard reacția electrodului argint/halogenură de argint este:

În apă (W):



În solvent Z:



Scăzând ecuația (I.41) din (I.42) reacția de transfer devine:



a cărei variație a energiei standard Gibbs $\Delta G^\circ_{W \rightarrow Z}$ este:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{W \rightarrow Z} &= {}^Z\Delta G^\circ - {}^W\Delta G^\circ = RT \ln [(\gamma_{\text{X}^-} = 1 \text{ în Z})/(\gamma_{\text{X}^-} = 1 \text{ în W})] = \\ &= RT \ln({}^Z\gamma_{\text{X}^-} / {}^W\gamma_{\text{X}^-}) = RT \ln({}^Z\gamma_{\text{X}^-}^o) \end{aligned} \quad (1.44)$$

unde încă o dată trebuie subliniat că raportul $[(\gamma_{\text{X}^-} = 1 \text{ în Z})/(\gamma_{\text{X}^-} = 1 \text{ în W})] \neq 1$.

Deoarece:

$${}^W\Delta G^{oA} = - {}^W E_{\text{AgX}}^{oA} F \quad \text{și} \quad {}^Z\Delta G^{oA} = - {}^Z E_{\text{AgX}}^{oA} F \quad (1.45)$$

atunci:

$$\Delta G^\circ_{W \rightarrow Z} = F ({}^W E_{\text{AgX}}^{oA} - {}^Z E_{\text{AgX}}^{oA}) = RT \ln({}^Z\gamma_{\text{X}^-}^o) = 2.303 RT \log({}^Z\gamma_{\text{X}^-}^o) \quad (1.46)$$

cu alte cuvinte:

$${}^Z\gamma_{\text{X}^-}^o = \text{alog} \left[\frac{({}^W E_{\text{AgX}}^{oA} - {}^Z E_{\text{AgX}}^{oA})}{k} \right] \quad (1.47)$$

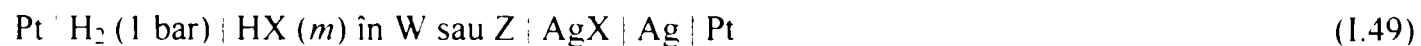
unde ${}^Z E_{\text{AgX}}^{oA}$ și ${}^W E_{\text{AgX}}^{oA}$ sunt potențialele standard absolute ale electrodului de halogenură de argint.

II.1.4. Efectul de mediu primar a întregului electrolit HX

Ecuția termodinamică pentru asocierea coeficienților de activitate ai unui singur ion în vederea obținerii coeficienților medii de activitate ionică γ_{\pm} a unui electrolit binar tare $C_{\pm} \cdot A_{\pm}$ se scrie $(\gamma_{\pm})^{\nu_{\pm}} (\gamma_{\pm})^{\nu_{\pm}} = (\gamma_{\pm})^{\nu_{\pm}}$, unde $\nu_{\pm} = \nu_{+} + \nu_{-}$. Aplicând aceste efecte de medii primare ale ionilor de H^{+} și X^{-} se obține următoarea expresie pentru hidracidul HX ($\nu_{+} = \nu_{-} = 1$, $\nu_{\pm} = 2$):

$$\log\left(\frac{\gamma_{\pm}^{\circ}}{\gamma_{\pm}}\right)_{HX} = \frac{1}{2} \log\left(\frac{\gamma_{H^{+}}^{\circ}}{\gamma_{H^{+}}} \frac{\gamma_{X^{-}}^{\circ}}{\gamma_{X^{-}}}\right) = \left(\frac{{}^W E_{\alpha}^{\circ} - {}^Z E_{\alpha}^{\circ}}{2k}\right) \quad (1.48)$$

unde $\left(\frac{\gamma_{\pm}^{\circ}}{\gamma_{\pm}}\right)_{HX}$ reprezintă *efectul de mediu primar* al întregului electrolit HX. Din ecuația (1.48) se observă, că efectul de mediu primar este măsurat pe baza diferențelor de potențial standard ${}^W E_{\alpha}^{\circ}$ și ${}^Z E_{\alpha}^{\circ}$ a următoarei celule reversibile:



și este, din acest motiv, perfect definit din punct de vedere termodinamic și determinabil experimental. Acest lucru nu este valabil pentru efectele de medii primare ale ionilor individuali corelați cu potențialele standard ale electrozilor individuali (jumătate de celulă) [3].

În acest scop trebuie reamintit că:

$${}^W E_{\alpha}^{\circ} = {}^W E_{AgX}^{oA} - {}^W E_{H_2}^{oA} \quad \text{și} \quad {}^Z E_{\alpha}^{\circ} = {}^Z E_{AgX}^{oA} - {}^Z E_{H_2}^{oA} \quad (1.50)$$

și că reacția de transfer, pentru care $\left(\frac{\gamma_{\pm}^{\circ}}{\gamma_{\pm}}\right)_{HX}$ este asociată cu valoarea potrivită $\Delta G^{\circ}_{W \rightarrow Z}$, este următoarea:



De notat că $\Delta G^{\circ}_{W \rightarrow Z}$ poartă același semn cu cel al diferenței de potențial standard ${}^W E_{\alpha}^{\circ} - {}^Z E_{\alpha}^{\circ}$. Drept urmare, dacă potențialul standard apos ${}^W E_{\alpha}^{\circ}$ este mai mare decât cel neapos ${}^Z E_{\alpha}^{\circ}$ (ceea ce reprezintă situația observată până acum pentru toți solvenții Z studiați, care sunt caracterizați prin permitivități relative mai mici decât ale apei la aceeași temperatură) valoarea $\Delta G^{\circ}_{W \rightarrow Z}$ este *pozitivă*, adică transferul lui HX din W în Z *nu este spontan*.

Pentru cazul general al unui electrolit tare binar $C_{\nu}^{\bar{z}+} A_{\nu}^{\bar{z}-}$ diagrama celulei reversibile este următoarea:



și relația (1.48) devine de forma:

$$\log \left(\gamma_{\pm}^{\circ} \right)_{CA} = \nu \cdot z \cdot \left(\frac{{}^w E_{\beta}^{\circ} - {}^z E_{\beta}^{\circ}}{\nu k} \right) = \nu |z| \cdot \left(\frac{{}^w E_{\beta}^{\circ} - {}^z E_{\beta}^{\circ}}{\nu k} \right) \quad (1.53)$$

II.1.5. Determinarea relațiilor analitice de dependență între efectul de mediu primar și numărul ionic primar de solvatare: modul de abordare ales de Feakins și French

Efectul de mediu primar pe întregul electrolit $C_{\nu}^{\bar{z}+} A_{\nu}^{\bar{z}-}$ poate fi folosit pentru evaluarea numărului primar de solvatare, în conformitate cu teoria lui Feakins și French [3-7].

Această metodă [3], pentru situația unui electrolit 1:1-valent (cum ar fi HCl), se bazează pe ecuația (1.54) redată mai jos:

$${}^z E_c^{\circ} = {}^w E_c^{\circ} + (n_{\text{HYDR}})_{\text{HCl}} \frac{RT}{F} \ln \varphi_w = {}^w E_c^{\circ} + (n_{\text{HYDR}})_{\text{HCl}} k \log \varphi_w \quad (1.54)$$

În această ecuație, φ_w este fracția volumică de apă din amestecul de solvent = W + S, definită mai jos:

$$\varphi_w = (x_w M_w / \rho_w) / \{(x_w M_w / \rho_w) + (x_s M_s / \rho_s)\} \quad (1.55)$$

unde x , M și ρ sunt fracțiile molare, masele moleculare (kg mol^{-1}) și densitățile (kg dm^{-3}) componentilor menționați sub formă de indice în ecuație.

În ecuația (1.54) apare diferența de potențial (${}^z E_c^{\circ} - {}^w E_c^{\circ}$), numită efect de mediu primar pe scala molară deoarece variabila independentă este aici fracția volumică.

Diferențele de potențial standard *molar* E_c° se obțin ușor din diferențele de potențial standard *molal* corespunzătoare (ceea ce în prezent se determină experimental în concordanță cu teoria) prin intermediul următoarei ecuații termodinamice de conversie (valabilă pentru un electrolit 1:1-valent, ceea ce constituie cazul de față) [5]:

$$E_c^\circ \text{ (V)} = E_m^\circ \text{ (V)} + 2 k \log(\rho) \quad (1.56)$$

unde ρ (kg dm^{-3}) este densitatea solventului pentru care s-a determinat valoarea E_m° . Se poate realiza o evaluare a numărului de hidratare primar pentru HCl. De fapt, ecuația (1.54) sugerează o dependență liniară, și de aceea, prin reprezentarea grafică a lui ${}^L E_c^\circ$ în funcție de $\log \varphi_w$ se obține o dreaptă a cărei pantă furnizează valoarea lui $(n_{\text{HYDR}})_{\text{HCl}}$ [7]:

$$(n_{\text{HYDR}})_{\text{HCl}} = [d({}^L E_c^\circ) / d(\log \varphi_w)] / k \quad (1.57)$$

pe când intersecția la $\varphi_w = 1$ (adică $\log \varphi_w = 0$) coincide cu valoarea ${}^W E_c^\circ$ obținută în apa pură. Totuși, liniaritatea discutată mai sus între ${}^L E_c^\circ$ și $\log \varphi_w$ este aproximată doar în condițiile în care se lucrează cu un procentaj de cosolvent organic mai mic de 10–20 %. În astfel de cazuri s-a demonstrat [4] că, prin interpretarea ecuației (1.57) în termeni de derivată de ordinul I în origine (adică, la $\log \varphi_w = 0$) a funcției ${}^L E_c^\circ$ în raport cu $\log \varphi_w$, se obțin valori acceptabile pentru n_{HYDR} . Aceasta sugerează reprezentarea funcției ${}^L E_c^\circ$ în raport cu $\log \varphi_w$ printr-o funcție polinomială potrivită și calcularea derivatei de ordinul I $d({}^L E_c^\circ) / d(\log \varphi_w)$ în origine, adică $[d({}^L E_c^\circ) / d(\log \varphi_w)]_{\log \varphi_w = 0}$.

II.1.6. Ipoteze propuse pentru divizarea efectului de mediu primar al întregului electrolit în contribuțiile fiecărui ion component

Dacă speciile considerate sunt ioni individuali, valoarea lui $\Delta G^\circ_{w \rightarrow s}$ nu poate fi obținută prin metode pur termodinamice. Drept urmare, este necesară introducerea unor ipoteze extra termodinamice. Diverse ipoteze extra termodinamice au fost propuse în literatură [8]:

- **Ipoteza ion/moleculă de referință** (ipoteza unui sistem potențial de referință): când un cation univalent I^+ (sau anion I^-), care este de dimensiuni mari și cu o structură simetrică, este redus (sau oxidat) în solvenții R și S formând o specie electronică neutră I° , ce are în principal aceeași mărime și structură ca I^+ (sau I^-), presupunându-se că valoarea lui $\Delta G^\circ_{R \rightarrow S}$ este aceeași pentru I^+ , I^- sau I° , (adică potențialele standard ale sistemelor redox I^+/I° sau I^-/I° se presupune a fi identice în R și în S). De fapt, astfel de cupluri redox cum ar fi Fe(III)bis-ciclopentadienă/Fe(II)bis-ciclopentadienă (ion ferocen/ferocen, Fc^+/Fc) și Cr(I)bis-bifenil/Cr(0)bis-bifenil (BCr^+/BCr) îndeplinesc aceste cerințe în diferiți solvenți. Aceste cupluri redox sunt des utilizate ca sisteme de referință având potențiale independente de solvent. Această ipoteză, are anumite dezavantaje. Unul dintre acestea ar fi faptul că relația $\Delta G^\circ_{R \rightarrow S}(I^+ \text{ sau } I^-) = \Delta G^\circ_{R \rightarrow S}(I^\circ)$ nu este valabilă dacă permitivitatea relativă a lui S este mult diferită de cea a lui R.

În practică, adoptarea acestei ipoteze constă în a măsura diferența de potențial reversibil a celulei $Pt|Fc^+ \text{ (picrat), } Fc, AgClO_4(R \text{ sau } S)|Ag|Pt$ obținându-se astfel $\Delta G^\circ_{R \rightarrow S}(Ag^+) = F(E^\circ_S - E^\circ_R)$. Aceasta permite calcularea efectului de mediu primar pentru anionul partener X^- al Ag^+ din efectul de mediu primar al întregului electrolit AgX obținut prin metode potențiometrice sau de solubilitate. Alternativ, "electrodul de potențial invariant" poate funcționa ca un electrod intersolvent de referință în metoda polarografică bazată pe potențiale de semiundă.

- **Ipoteza electrolitului de referință.** Dacă un electrolit $A^+ B^-$ constă dintr-un cation A^+ și un anion B^- care sunt de dimensiuni mari și simetrici, de dimensiune și structură similare, se poate considera adevărată următoarea relație: $\Delta G^\circ_{R \rightarrow S}(A^+) = \Delta G^\circ_{R \rightarrow S}(B^-)$. Cel mai utilizat electrolit de acest tip este tetrafenilarseno- tetrafenilboratul (Ph_4AsBPh_4).

Pentru Ph_4As^+ și BPh_4^- (ambii cu o rază de ~ 0.43 nm) relația $\Delta G^\circ_{R \rightarrow S}(A^+) = \Delta G^\circ_{R \rightarrow S}(B^-)$ este aproape valabilă pentru ambele părți non-electrostatică și electrostatică, indiferent de permitivitățile relative ale lui R sau S. Până acum, această ipoteză este considerată a fi cea mai apropiată de realitate. În practică, pentru a aplica această ipoteză se măsoară

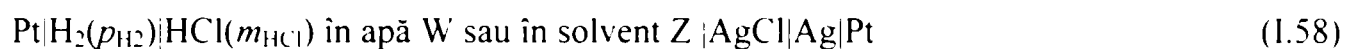
solubilitățile electroliților de referință amintiți mai sus în solvenții R și S, obținându-se valoarea $\Delta G^{\circ}_{R \rightarrow S}(AB)$ și apoi se presupune următoarea relație $\Delta G^{\circ}_{R \rightarrow S}(A^+) = \Delta G^{\circ}_{R \rightarrow S}(B^-) = \frac{1}{2} \Delta G^{\circ}_{R \rightarrow S}(AB)$. În pasul următor se măsoară solubilitățile $AgBPh_4$ în R și S pentru a se obține valoarea $\Delta G^{\circ}_{R \rightarrow S}(AgBPh_4)$, care permite calculul $\Delta G^{\circ}_{R \rightarrow S}(Ag^+)$.

- ***Ipoteza de neglijare a potențialului de difuziune.*** Potențialul de difuzie dintre soluțiile de electrolit în diverși solvenți se presupune a fi neglijabil la anumite joncțiuni. Ipoteza cea mai utilizată este aceea că potențialul de difuziune la 0.1 M $Et_4N^+Picrat^-$ (ACN)|| 0.01 M $AgClO_4$ (S) este neglijabil (în intervalul ± 20 mV) [9]. În practică, pentru acest caz trebuie utilizată o celulă $Ag | 0.01 \text{ M } AgClO_4 \text{ (ACN)} || 0.01 \text{ M } AgClO_4 \text{ (ACN sau S)} | Ag | Pt$ și se determină E°_{ACN} și E°_S . Prin neglijarea potențialului de difuzie se obține $\Delta G^{\circ}_{w \rightarrow z}(Ag^+, ACN \rightarrow S) = F(E^{\circ}_S - E^{\circ}_{ACN})$.

II.2. CELULE REVERSIBILE FUNDAMENTALE PENTRU DETERMINAREA EFECTELOR DE MEDIU PRIMAR

II.2.1. Celula fundamentală pentru determinarea efectului de mediu primar în HCl

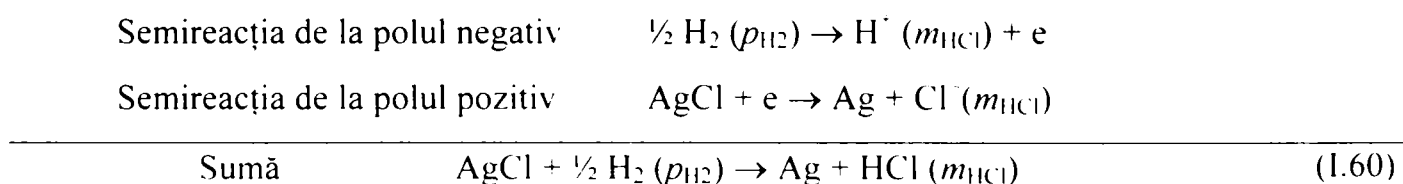
Efectul de mediu primar sau energia Gibbs de transfer a electrolitului HCl din diluție înfinită în apă în diluție înfinită în solvent Z poate fi obținut ca diferența dintre energia de reacție standard Gibbs a celulei reversibile fundamentale:



în apă W și în solvent Z:

$$\Delta G^\circ_t = \Delta G^\circ_{(1.58)\text{A, Z}} - \Delta G^\circ_{(1.58)\text{A, W}} \quad (1.59)$$

unde $\Delta G^\circ_{(1.58)}$ poate fi obținut experimental prin măsurări sistematice pe celulă ale diferenței de potențial reversibil (*rp*d = *reversible potential difference*) (1.58). Măsurările se fac la diferite molalități m ale HCl în fiecare solvent și la fiecare temperatură considerată. De fapt pila (1.58) implică următoarele reacții:



rezultând următoarea expresie pentru energia liberă de reacție Gibbs

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT/2 \ln(p_{\text{H}_2}) + RT \ln(a_{\text{HCl}}) \quad (1.61)$$

corespunzătoare următoarei expresii a diferenței de potențial reversibil (*rp*d) E

$$E = E^\circ + k/2 \log(p_{\text{H}_2}) - k \log(a_{\text{HCl}}) \quad (1.62)$$

Presupunând că E este normalizat la E' pentru o presiune de hidrogen egală cu unitatea se obține:

$$E' = E^\circ - k \log(a_{\text{HCl}}) \quad (1.63)$$

Pentru activitatea unui electrolit de tip $C_{nC}A_{nA}$ există expresia:

$$a_{CA} = n_C^{nC} n_A^{nA} (m\gamma_{\pm})^n \quad (1.64)$$

(unde m este molalitatea și γ_{\pm} este coeficientul mediu de activitate molală a electrolitului CA) care pentru un electrolit uni-univalent devine:

$$a_{CA} = (m\gamma_{\pm})^2 \quad (1.65)$$

Prin urmare:

$$E' = E^\circ - 2k \log m_{\text{HCl}} - 2k \log \gamma_{\pm\text{HCl}} \quad (1.66)$$

Există mai multe proceduri de calcul aproximativ al coeficienților de activitate (de ordinul zecilor). Una dintre ele aproximația Debye-Hückel extinsă [13]:

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} / (1 + a_0 B \sqrt{I}) - \log(1 + nmM_Z) + bI \quad (1.67)$$

unde: $A = 1.8246 \cdot 10^6 \cdot \rho^{1/2} / (\epsilon T)^{3/2}$ constanta Debye-Hückel ($L^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$);

$B = 50.29 \cdot 10^8 \cdot \rho^{1/2} / (\epsilon T)^{1/2}$ constanta Debye-Hückel ($L^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$);

M_Z = masa moleculară a solventului Z (mol kg^{-1});

I = tăria ionică a soluției = $\frac{1}{2} \sum (z_i^2 m_i)$ considerând toți ionii i în soluție (pentru un electrolit uni-univalent $I = m$);

a_0 = coeficient de dimensiune a ionului și b = coeficient de deplasare a reacției) care pentru un electrolit uni-univalent devine:

$$\log \gamma_{\pm} = -A\sqrt{m} / (1 + a_0 B\sqrt{m}) - \log(1 + 2mM_s) + bm \quad (1.68)$$

Inserând ecuația (1.68) în (1.66) se poate defini o funcție extrapolată Φ sau Φ^* :

$$\Phi = E' + 2k \log m_{\text{HCl}} - 2kA\sqrt{m} / (1 + a_0 B\sqrt{m}) - 2k \log(1 + 2mM_s) = E^\circ - 2kbm \quad (1.69)$$

$$\Phi^* = E' + 2k \log m_{\text{HCl}} - 2k \log(1 + 2mM_s) = E^\circ + 2kA\sqrt{m} / (1 + a_0 B\sqrt{m}) - 2kbm \quad (1.70)$$

pentru determinări simultane ale cantităților necunoscute (marcate în relații îngroșat) fie prin:

- (a) o metodă de regresie liniară (reprezentând grafic Φ în funcție de m și obținând valoarea lui E° prin determinarea punctului de intersecție a dreptei cu axa și valoarea lui b ca fiind egală cu panta dreptei, în conformitate cu ecuație (1.69)). Această procedură se repetă pentru diferite valori a_0 cu scopul de a optimiza acest parametru;
- (b) o metodă de regresie neliniară (obținându-se cei trei parametri în același timp).

Din fiecare valoare E° se poate calcula valoarea lui ΔG° prin intermediul ecuației:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (1.71)$$

Din această ecuație poate fi evaluată energia de transfer standard Gibbs:

$$\Delta G^\circ_t = \Delta G^\circ_z - \Delta G^\circ_w \quad (1.72)$$

II.3. EFECTUL DE MEDIU PRIMAR AL ELECTROLIȚILOR HCl, MeX, MeX₂ ȘI Me₂X ÎN SOLVENȚI MICȘTI APOȘI-ORGANICI

II.3.1. Alegerea formei de exprimare a compoziției solventului mixt

Compoziția solventului poate fi exprimată în mai multe forme. Cele mai des utilizate sunt:

➤ fracția masică:

$$w_S = n_S M_S / (n_S M_S + n_W M_W) \quad (I.73) A$$

(unde n_i – numărul de moli și M_i -masa moleculară a speciei i):

➤ fracția molară:

$$x_S = n_S / (n_S + n_W) \quad (I.73) B$$

➤ fracția volumică:

$$\varphi_W = x_W V_W / (x_W V_W + x_S V_S) \quad (I.74)$$

În conformitate cu teoria lui Hildebrand [10] ultima modalitate de exprimare este cea mai potrivită pentru a exprima probabilitatea de a găsi o moleculă dată în vecinătatea alteia. Oricum, așa cum subliniază Kalidas [2] în studiile lor, adoptarea modului de exprimare a compoziției sub formă de fracție volumică introduce incertitudini în datele experimentale datorită contracției amestecului în raport cu volumul său ideal. Din acest motiv, acești autori au ales să exprime compoziția sub formă de fracție molară. În fapt, *exprimarea sub formă de fracție masică, este cea mai bună alegere, apropiindu-se de exprimarea sub formă de fracție volumică, dar în același timp fiind mai practică și definită mai precis.* De aceea, compozițiile sunt prezentate tabelar, atât sub formă de fracții masice, cât și fracții molare (și în unele cazuri sub formă de fracții volumice), dar aproape toate reprezentările grafice sunt trasate în funcție de fracția masică de cosolvent x_S .

II.3.2. Efectul de mediu primar al HCl în solvenți micști apoși-organici

Grupul de cercetare de la Universitatea din Milano (Italia), departamentul de Chimie Fizică și Electrochimie, condus de profesorul Mussini, în cadrul căruia s-au efectuat determinările experimentale a determinat potențialul standard al celulei fundamentale descrisă în relația (I.58) (la temperatura de referință de 298.15 K sau chiar într-un domeniu larg de temperatură) într-un număr mare de solvenți micști apoși-organici și a elaborat un tabel sinoptic a unor cosolvenți organici:

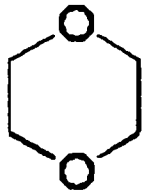
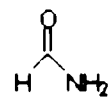
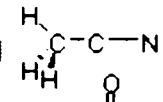
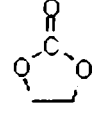
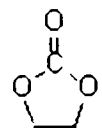
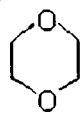
<p>Alcooli : Monoprotici CH_3OH metanol MeOH $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ etanol EtOH $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ 2-propanol PrOH $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 2-metoxietanol, MCS (alcool + eter) Biprotici $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ etilenghcol EG Triprotici $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ glicerna GLY</p>	<p>Solvenți "Model"</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> <p>metanol MeOH PM 32 04 mic, protic → asemanator apei permitivitate mare $\epsilon = 32.63$</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> <p>acetonitril ACN PM 41 05 mic, aprotic permitivitate mare $\epsilon = 36.7$</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> <p>1,4-dioxana DX PM 88 10 aprotic permitivitate mica $\epsilon = 2.209$</p> </div> </div>
<p>Solvenți aprotici</p> <p>Amide Formamida F </p> <p>Nitriți Acetonitril ACN </p> <p>Esteri Etilencarbonat EC </p> <p>Propilencarbonat PC </p> <p>Eteri 1,4-dioxana DX </p>	

Figura I.3. Tablou sinoptic al cosolvenților organici utilizați în studiul efectului mediu al electrolitului HCl

În acest fel, s-au putut calcula valori pertinente ale ΔG° , pentru electrolitul de HCl. Acestea sunt prezentate în tabelul I.6 (cosolvenți alcoolici) și tabelul I.7 (cosolvenți nealcoolici).

Tabelul I.6. Diferența de potențial standard molal (E_m°) a celulei $-\text{Pt}|\text{H}_2|\text{HCl}$ în $\text{Z}|\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Pt}+$ determinată experimental la 298.15°K într-un amestec de solvenți micști apoși-organici Z cu diferiți cosolvenți alcoolici S la diferite fracții masice w_w , sau fracții molare x împreună cu valoarea corespunzătoare calculată a energiei Gibbs standard de transfer a HCl din apă în solventul Z, ΔG_t .

	w_w	x	E_m° / V	$\Delta G_t / (\text{kJ mol}^{-1})$	Ref.
MeOH	0	0	0.22234	0.00	[12]
	0.1	0.05880	0.21520	0.69	[13]
	0.2	0.12324	0.20855	1.33	[13]
	0.5	0.35989	0.18938	3.18	[13]
	0.64	0.49988	0.17589	4.48	[13]
	0.842	0.74976	0.13208	8.71	[13]
	1	1		23.60	[14]
EtOH	0	0	0.22234	0.00	[12]
	0.1	0.04164	0.21435	0.77	[15]
	0.2	0.08906	0.20708	1.47	[15]
	0.3	0.14354	0.20042	2.11	[15]
	0.4	0.20679	0.19393	2.74	[15]
	0.5	0.28112	0.18638	3.47	[15]
	0.7	0.47711	0.15882	6.13	[16]
	1	1		31.30	[14]
IprOH	0	0.00000	0.22234	0.00	[12]
	0.1	0.03223	0.21425	0.78	[17]
	0.2	0.06972	0.20577	1.60	[17]
	0.3	0.11385	0.19666	2.48	[17]
	0.4	0.16656	0.18661	3.45	[17]
	0.5	0.23063	0.17492	4.58	[17]
	0.6	0.31018	0.15986	6.03	[17]
	0.7	0.41158	0.13716	8.22	[17]
EG	0	0.00000	0.22234	0.00	[12]
	0.1	0.03124	0.2164	0.57	[18]
	0.2	0.06765	0.21	1.19	[18]
	0.3	0.11063	0.2033	1.84	[18]
	0.4	0.16213	0.1962	2.52	[18]
	0.5	0.22495	0.1885	3.27	[18]
	0.6	0.30331	0.1798	4.10	[18]
	0.7	0.40378	0.1691	5.14	[18]
	0.8	0.53725	0.1527	6.72	[18]

	0.9	0.72316	0.119	9.97	[18]
	1	1.00000	0.0243	19.11	[14]
MCS	0	0.00000	0.22234	0.00	[12]
	0.2	0.05588	0.2076	1.42	[19]
	0.5	0.19142	0.1811	3.98	[19]
	0.8	0.48638	0.10301	11.51	[19]

Tabelul I.7. Diferența de potențial standard molar (E_m°) a celulei $-\text{Pt}|\text{H}_2|\text{HCl}$ în $\text{Z}|\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Pt}+$ determinată experimental la 298.15°K într-un amestec de solvenți micști apoși-organici Z cu diferiți cosolvenți nealcoolici S la diferite fracții masice w_s , sau fracții molare x împreună cu valoarea corespunzătoare calculată a energiei Gibbs standard de transfer a HCl din apă în solventul Z, ΔG_t . (*) electrodul de chinhidronă în loc de electrodul de hidrogen.

	w_s	X	E_m° / V	$\Delta G_t / (\text{kJ mol}^{-1})$	Ref.
ACN	0	0.00000	0.22234	0.00	[12]
	0.05	0.02257	0.21792	0.43	[20]
	0.15	0.07187	0.20994	1.20	[20]
	0.3	0.15830	0.18980	3.14	[20]
	0.5	0.30499	0.16683	5.36	[21] (*)
	0.7	0.50591	0.11742	10.12	[21] (*)
	1	1		88.50	[21] (*)

DX	0	0.00000	0.22234	0.00	[12]
	0.1	0.02221	0.21302	0.90	[22]
	0.2	0.04863	0.20283	1.88	[22]
	0.3	0.08057	0.19023	3.10	[22]
	0.4	0.11996	0.17362	4.70	[22]
	0.45	0.14332	0.16376	5.65	[22]
	0.6	0.23472	0.12051	9.83	[22]
	0.7	0.32300	0.06382	15.29	[22]
EC	0	0.00000	0.22234	0.00	[12]
	0.0950	0.02102	0.2189	0.33	[23]
	0.2016	0.04912	0.2168	0.53	[23]
	0.2898	0.07704	0.2104	1.15	[23]
	0.3996	0.11984	0.2028	1.89	[23]
	0.4975	0.16842	0.1933	2.80	[23]
	0.6135	0.24512	0.1772	4.36	[23]

	0.7812	0.42210	0.1385	8.09	[23]
	0.5	0.16983	0.19307	2.82	[24]
	0	0.00000	0.26804	0.00	[25]
	0.08	0.01748	0.2664	0.16	[25]
	0.16	0.03750	0.26351	0.44	[25]
PC	0	0.00000	0.22234	0.00	[12]
	0.05	0.00920	0.22037	0.19	[25]
	0.1	0.01923	0.21845	0.38	[25]
	0.2	0.04225	0.21433	0.77	[25]
GLY	0	0	0.22234	0.00	[12]
	0.1	0.02127	0.21616	0.60	[26]
	0.2	0.04662	0.20928	1.26	[26]
	0.3	0.07735	0.20173	1.99	[26]
	0.4	0.11537	0.19337	2.80	[26]
	0.5	0.16361	0.18390	3.71	[26]
	0.7	0.31339	0.15610	6.39	[26]
F	0	0	0.22234	0.00	[12]
	1	1	0.1986	2.29	[27]

Cazul particular al celor trei acizi halogenați (HCl, HBr și HI) într-un amestec de solvent (apă + dioxină) a fost de asemenea studiat folosind o celulă de hidrogen și un electrolit mixt, metodă numită de către Owen "metoda celulei tampon" [11]. S-a obținut următoarea configurație a celulei:



Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul I.8 și corespund datelor obținute pentru HCl folosind pila (I.58) (prezentate în tabelul I.6).

Aceste rezultate sunt mai sugestiv prezentate prin comparare cu alți electroliti în amestecuri de solvenți apă/dioxină.

Valorile ΔG_t redate în tabelele I.6 și I.7 sunt reprezentate grafic în figura I.4 în raport cu fracția masică w_S , sub formă de linii punctate (în cazul cosolvenților alcoolici) și linii continue (în cazul cosolvenților nealcoolici).

Tabelul I.8. Diferența de potențial standard molar E°_m / V a celulei de hidrogen – Pt|H₂|acid boric + tetraborat de sodiu + NaX|AgX|Ag|Pt + determinată experimental la 298.15°K într-un amestec de solvenți apă/dioxină Z la diferite fracții masice w_s , sau fracții molare x sau fracții volumice de apă Φ_w împreună cu valoarea corespunzătoare calculată a energiei Gibbs standard de transfer a HCl din apă în solventul Z, $\Delta G^{\circ}_t / \text{kJ mol}^{-1}$. [31]

w_s	x	Φ_w	E°			ΔG°_t		
			HCl[28.29]	HBr[28.30]	HI[28]	HCl	HBr	HI
0	0.00000	1	0.22234	0.07106	-0.15244			
5	0.01065	0.9514	0.21704	0.06785	-0.15274	0.51	0.31	0.03
10	0.02221	0.9026	0.21396	0.06542	-0.15423	0.81	0.54	0.17
15	0.03483	0.8537	0.20812	0.06271	-0.15426	1.37	0.81	0.18
20	0.04863	0.8047	0.20308	0.06015	-0.15452	1.86	1.05	0.20
45	0.14332		0.16357	0.03447			3.53	
70	0.32300		0.06397	-0.05898			12.55	
82	0.48227		-0.0611	-0.17850			24.08	

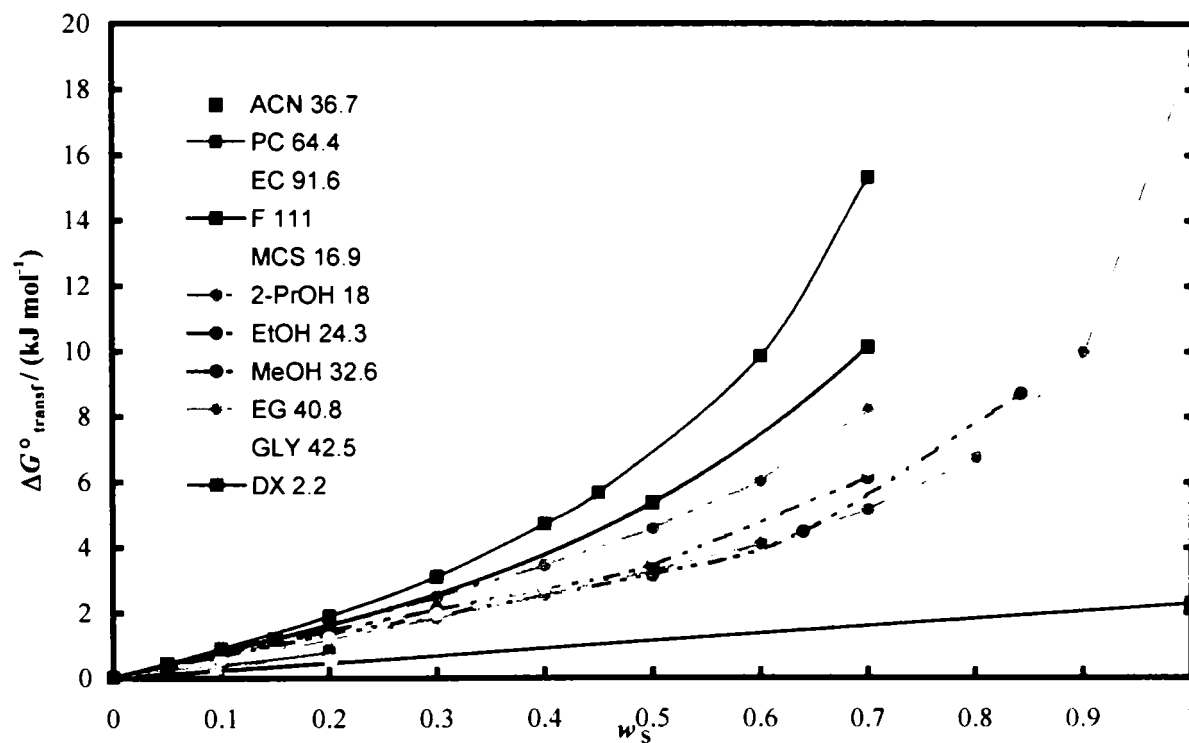


Figura I.4. Efectele de mediu primar obținute pentru electrolitul HCl în amestecuri de solvenți micști apoși-organici folosind un număr mare de cosolvenți organici, atât alcoolici (linii punctate) cât și nealcoolici (linii continue). Numerele redatăe în legendă reprezintă permitivitățile relative ale cosolventului pur, iar literele acronimul cosolventului.

Din figura 1.4 se observă:

- existența unei **energii libere de transfer pozitive pentru toate situațiile**: aceasta înseamnă că transferul HCl din apă este nefavorabil pentru toți cosolvenții și pentru toate compozițiile de solvent testate;
- **seriile cosolvenților alcoolici** (reprezentate prin cercuri, respectiv linii punctate) **prezintă valori ale lui ΔG°_t mult mai scăzute, pentru aceleași permitivități relative ϵ , decât seriile cosolvenților nealcoolici**. Acest lucru poate fi explicat prin prezența uneia sau mai multor grupe OH care prezintă o afinitate particulară pentru proton și care pot fi ușor implicate în legături de hidrogen. **Valorile ΔG°_t pentru o fracție masică de cosolvent dată scad regulat odată cu creșterea permitivității relative ϵ a cosolventului pur în cauză** (sau cu creșterea numărului de grupe OH disponibile pe unitatea de carbon);
- **de asemenea în seriile cosolvenților nealcoolici valorile ΔG°_t pentru o fracție masică de cosolvent dată scad regulat odată cu creșterea permitivității relative ϵ a cosolventului pur utilizat.**

Un exemplu ce poate fi considerat reprezentativ pentru cosolvenții organici (situația unei fracții masice $w_s = 0.7$) este prezentat în figura 1.5 [31].

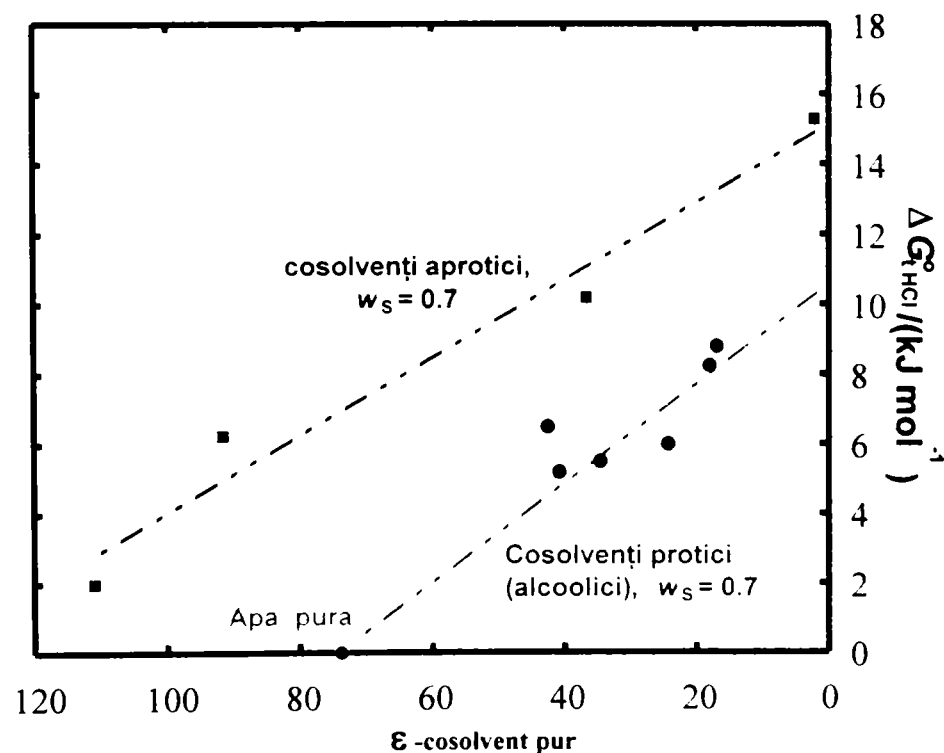


Figura 1.5. Efectul de mediu primar al cosolvenților micști apoși-organici (la o fracție masică de cosolvent = 0.7) pe un electrolit HCl

Se observă că doar permitivitatea relativă a solventului nu prezintă importanță pentru întreg efectul primar și posibilitatea de legături de hidrogen are o contribuție stabilizatoare evidentă care, pentru cazul considerat ($w_s = 0.7$) poate fi evaluată prin distanța dintre cele două linii paralele ($\sim 5 \text{ kJ mol}^{-1}$, valoare corespunzătoare aproximativ unei treimi din întregul efect primar pentru situația cosolvenților aprotici). O remarcă curioasă este aceea că punctul apei pure este situat exact pe linia dreaptă de 70% alcool.

Această observație este foarte interesantă, *printre altele*, în vederea dezvoltării schemelor predictive [31].

II.4. BIBLIOGRAFIE

- [1] R.G. Bates, "*Determination of pH - Theory and Practice*", 2nd edn., Wiley, New York, pp.4, 12-14 (1973)
- [2] D.J.G. Ives, G.J. Janz, "*Reference Electrodes - Theory and Practice*", Academic Press, New York, pp.26-28, 30, 31(1961)
- [3] D. Feakins, C.M. French, *J. Chem. Soc.*, 2581 (1957)
- [4] T. Mussini, P. Longhi, P. Giammario, *Chim. Ind. (Milano)*, 32, 3 (1972)
- [5] G. Senigalliesi, *Thesis*, University of Milano (1995)
- [6] C.L. Favero, *Thesis*, University of Milano (1997)
- [7] R.Cavaliere, P.Longhi, T.Mussini, S.Neglia, *Gazz. Chim. Ital.(Roma)*, 109,495 (1979)
- [8] K. Isutzu, "*Electrochem. in Nonaqueous Solutions*", Wiley-VCH, Weinheim (2002)
- [9] R.Alexander, A.J.Parker, J.H.Sharp, W.E.Waghome, *J.Am.Chem.Soc.*, 94,1148 (1972)
- [10] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, "The solubility of non-electrolytes", 3rd Edn, Dover, New York, pp. 4, 122-125, 132-133, 181 (1964)
- [11] B.B. Owen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1526 (1935)
- [12] R. G. Bates, V. E. Bower, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 53, 282 (1954)
- [13] A.K. Covington, Zou, *Electrochimica Acta*, 28, 1587 (1983)
- [14] Ref. [8], p. 32
- [15] P.R. Mussini, T. Mussini, S. Rondinini, *Annali di Chimica*, 76, 333 (1986)
- [16] P. Longhi, P.R. Mussini, T. Mussini, S. Rondinini, *J. Sol. Chem.*, 17, 417 (1988)
- [17] S. Rondinini, P. Longhi, P. R Mussini, A. Nese, M. Pozzi, G. Tiella, *Anal. Chim. Acta*, 207, 211 (1988)
- [18] P.R. Mussini, T. Mussini, S. Rondinini, *Annali di Chimica*, 78, 299 (1988)
- [19] F. Arrigoni, P.R. Mussini, T. Mussini, S. Rondinini, *J. Sol. Chem.*, 24, 1265 (1995)
- [20] T. Mussini, P. Longhi, S. Rondinini, M. Tettamanzi, A. K. Covington, *Anal. Chim. Acta*, 174, 331 (1985)
- [21] S.Rondinini, C.Confalonieri, P.Longhi, T.Mussini, *Electrochim. Acta*, 30, 981 (1985)
- [22] M.M.Elsemongy, A.Fouda, M.F.Amira, *J.Chem.Soc.Farad.Trans.1*, 77(5), 1157 (1981)
- [23] A. A. El Harakany, H. Sadek, A. M. Abdou, *Electrochim. Acta*, 26, 1677 (1981)
- [24] J. C. Hallé, R. G. Bates, *J.Chem. Therm.*, 7, 999 (1975)
- [25] D. Antonini, *Thesis*, University of Milano (2000)
- [26] L. Falciola, P.R. Mussini, T. Mussini, *J. Chem. Therm.*, 33, 499 (2001)

- [27] R. K. Agarwal, B. Nayak, *J. Physical Chem.*, 70, 2568 (1966); *J. Physical Chem.*, 71, 2062 (1967)
- [28] T. Mussini, C. Massarani Formaro, P. Andrigo, *J. Electroanal. Chem.*, 33, 189 (1971)
- [29] H.S. Harned, B.B. Owen, "*The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*", 3rd Edn., Reinhold, New York, p.462 (1958)
- [30] T. Mussini, C. Massarani Formaro, P. Andrigo, *J. Electroanal. Chem.*, 33, 177 (1971)
- [31] L. Falcicola, Thesis, University of Milano (2003)

III

PARAMETRII DE TRANSPORT IONIC ÎN DIFERIȚI SOLVENȚI

III.1. NUMERE DE TRANSPORT IONIC ȘI DE SOLVATARE A ELECTROLIȚILOR DETERMINATE PRIN METODA CELULEI DE TRANSPORT

III.1.1. Introducere

Cele trei metode principale pentru determinarea numerelor de transport ale electroliților (electroliza cu limită de separare mobilă – „moving-boundary electrolysis”, electroliza Hittorf și diferența de potențial a celulelor de transport) au fost analizate de către Spiro [1], atât din punct de vedere teoretic cât și experimental.

Precizia intrinsecă a determinărilor potențiometrice ale diferențelor de potențial ale celulelor relevante [2,3] și condiția de curent minim clasifică metoda diferenței de potențial drept o metodă „non-distructivă”, în timp ce metoda Hittorf și metoda de variație a limitelor (ambele fiind bazate pe electroliză) sunt clasificate drept metode “distructive”. Din acest motiv, în lucrare, pentru determinarea numerelor de transport s-a utilizat metoda celulei de transport ale cărei principii (atât din punct de vedere teoretic cât și experimental) vor fi descrise în cele ce urmează.

În celulele plono-metrice și pH-metrice cât și în cadrul altor metode direct potențiometrice, s-a stabilit practic necesitatea inserării unei *punți de sare* (o sare binară puternică cu echi-transport concentrat [4-8]) între soluția de analizat și soluția electrodului de referință cu scopul de a reduce potențialul de difuzie (potențialul joncțiunii lichide) ce apare la joncțiunea soluției. Puntea de sare ce reduce potențialul joncțiunii lichide la zero constituie un fel de *scurtcircuit electrolitic*, în terminologia utilizată de Bianchi și Mussini [9]. Aceștia au promovat cercetări sistematice de noi punți de sare folosite pentru studiul coroziunii metalice în medii mixte apoase-organice.

Pentru soluțiile apoase, punțile de sare disponibile în urma cercetărilor recente [2,3,10-12] au rezolvat aproape toate problemele din acest domeniu.

Lipsa punților de sare pentru solvenții neapoși sau micști apoși-organici a canalizat cercetările actuale spre caracterizarea punților cu valență simetrică (cloruri alcaline) cât și a punților cu valență nesimetrică (Li_2SO_4) într-un număr considerabil de solvenți (amestecuri de apă cu metanol, etanol, etilen glicol, acetonitril și 1,4-dioxină [12-14]).

Una (și cea mai importantă) din cele două proprietăți cheie ale unei punți de sare $\text{C}^{z_C} \text{A}^{z_A}$ este echi-transportul, care implică [8]:

$$v_C t_C = v_A t_A, \text{ sau echivalent } t_C / z_C = t_A / |z_A| \quad (\text{I.76})$$

unde t_C și t_A sunt numerele de transport ale cationului C^{z_C} , respectiv anionului A^{z_A} . Ecuația (I.76) conduce la condiția $t_C = t_A$ (care a introdus termenul de echi-transport [5,6]) dacă $\text{C}^{z_C} \text{A}^{z_A}$ este simetric (adică: $v_C = v_A$). Caracterizarea unei noi punți de sare necesită un studiu sistematic a numerelor de transport pe un domeniu larg de concentrații ale punții de sare $\text{C}^{z_C} \text{A}^{z_A}$ și într-un solvent potrivit S.

O metodă adecvată se bazează pe măsurarea diferenței de potențial a unor celule de transport de tipul:



unde: $m_2 > m_1$ sunt molalitățile punții de sare CA (mol kg^{-1}) în solventul S; CA este notație simplificată pentru puntea de sare $\text{C}^{z_C} \text{A}^{z_A}$; A și C indică electrozii reversibili la anionul A^{z_A} și respectiv cationul C^{z_C} ; $v_C + v_A = v$ și $v_C z_C = v_A |z_A|$.

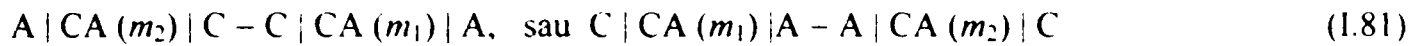
Într-o diagramă clasică de prelucrare, diferențele de potențial standard E_A și E_C a celulelor (I.77) și respectiv (I.78), sunt calculate cu relațiile [6]:

$$E_A = (vk/v_C z_C) \int_{m_1}^{m_2} t_C d \ln \{m\gamma\} = (vk/v_A |z_A|) \int_{m_1}^{m_2} t_C d \ln \{m\gamma\} \quad (\text{I.79})$$

$$E_C = (vk/v_A |z_A|) \int_{m_1}^{m_2} t_A d \ln \{m\gamma\} = (vk/v_C z_C) \int_{m_1}^{m_2} t_A d \ln \{m\gamma\} \quad (\text{I.80})$$

unde: t_C și t_A sunt numerele de transport (dependente de molalitate) ale cationului respectiv anionului; E_C și E_A reprezintă diferențele de potențial (*pd – potential difference*) măsurate cu perechile de electrozi cation-reversibil și respectiv anion-reversibil; γ reprezintă coeficientul de activitate molală medie a punții de sare CA la o molalitate m ; $k = RT/F$; $R =$ constanta gazelor ideale [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$], $F =$ constanta lui Faraday [C mol^{-1}] și $T =$ temperatura absolută [K] [7].

Metoda necesită combinarea diferențelor de potențial standard (*pds – potential difference standard*) E_A și/sau E_C cu diferența de potențial standard paralel *pds* E_{MAX} a celulei duble fără transport descrisă în relația (I.81)[8]:



Se poate demonstra că fiecare configurație a celulei (I.81) E_{MAX} are o expresie identică, de forma:

$$\begin{aligned} E_{\text{MAX}} &= (vk/v_C z_C) \int_{m_1}^{m_2} d \ln \{m\gamma\} = (vk/v_A |z_A|) \int_{m_1}^{m_2} d \ln \{m\gamma\} = \\ &= (vk/v_C z_C) \ln \{m_2 \gamma_2 / m_1 \gamma_1\} = (vk/v_A |z_A|) \ln \{m_2 \gamma_2 / m_1 \gamma_1\} \end{aligned} \quad (I.82)$$

Din această ecuație se observă că, dacă se dispune de valori corecte ale coeficientului de activitate medie γ pentru o molalitate m , nu este necesară măsurarea lui E_{MAX} , acesta putând fi ușor calculat.

Dacă E_A , E_C și E_{MAX} sunt măsurate pentru aceeași diferență de molalitate cu $m_1 = \text{constant} = m_f$ și $m_2 = \text{variabil} = m$, vechile diagrame de prelucrare conduc la [13]:

$$dE_A / dE_{\text{MAX}} = t_C ; \text{ și } dE_C / dE_{\text{MAX}} = t_A \quad (I.83)$$

unde $t_C + t_A = 1$ și

$$dE_A + dE_C = dE_{\text{MAX}} ; \text{ și } E_A + E_C = E_{\text{MAX}} \quad (I.84)$$

Autorii acestor relații nu au observat că ecuațiile (I.79), (I.80) și (I.83) sunt incomplete deoarece iau în considerare doar transferul ionilor (C^{z+} sau A^{z-}) și ignoră transferul solventului S;

O formă completă o constituie ecuația (I.84) care permite conversia datelor E_A în E_C și *invers* prin intermediul lui E_{MAX} . Această procedură implică ca rezultatele experimentale pentru E_A în funcție de E_{MAX} să corespundă unui ecuații polinomiale empirice de forma:

$$E_A = a E_{MAX} + b (E_{MAX})^2 + \dots \quad (I.85)$$

a cărei derivată de ordinul I este:

$$dE_A / dE_{MAX} = t_C = a + 2bE_{MAX} + \dots \quad (I.86)$$

(care este o funcție de molalitatea m prin intermediul termenului E_{MAX} și a ecuației (I.82)); această funcție a fost (greșit) identificată cu “realul” t_C și (corect) atribuită molalității variabile m a punții de sare CA [12,14].

Deși uzuale, ecuațiile (I.85) și (I.86) prezintă două defecte esențiale:

- adoptă o corelație parabolică falsă între E_A și E_{MAX} . Rezultatele recente confirmă mai degrabă o tipologie simplă a corelației experimentale dintre E_A și E_{MAX} : o linie dreaptă pentru molalități scăzute și intermediare ale punții de sare CA, linie care se transformă într-o curbă lină pentru valori ridicate ale molalității (prezintă o asimptotă oblică (conform figurilor I.9 ÷ I.12)).
- nu pot fi extrapolate la diluție infinită ($m = 0$) deoarece E_{MAX} ar deveni imposibil de determinat după cum se poate vedea din ecuația (I.82).

Pentru câteva săruri dependența E_A în funcție de E_{MAX} este o linie dreaptă ce definește întreaga scală de molalitate: acest lucru se întâmplă cu acele punți de sare CA (în general electroliți 1:1 [8]) care îndeplinesc cerințele de echi-transport ale *punților de sare*, având aproximativ $t_C^\circ = t_A^\circ = 0.5$ la diluție infinită și $t_C = t_A = 0.5$ la concentrații finite. Această trăsătură este pe deplin justificată în termenii ecuației (I.90) a lui Stokes-Robinson.

Deoarece ecuația (I.79) sugerează că:

$$d(E_A / [vk/v_A | z_A]) / d \ln\{m\gamma\} = t_C \quad (I.87)$$

MacInnes și Beattie [15] au reprezentat E_A sub formă polinomială în raport cu $\ln\{m\gamma\}$ de tipul:

$$E_A/[vk/v_A|z_A] = a + b \ln\{m\gamma\} + c \ln^2\{m\gamma\} + \dots \quad (1.88)$$

care prin derivare a condus la:

$$d(E_A/[vk/v_A|z_A]) / d \ln\{m\gamma\} = t_C = b + 2c \ln\{m\gamma\} + \dots \quad (1.89)$$

situație bună pentru interpolare, dar inadecvată pentru extrapolare la $m = 0$. Acest dezavantaj nu a putut fi înlăturat nici de metodele introduse, mai târziu, de Harned și Dreby [16] lucrând cu soluții apoase și mixte apoase-organice de acid clorhidric.

Mussini ș.a.[10], într-un studiu extensiv al electroliților CA 1:1-valenți în S = apă, au demonstrat că termenul t_C din ecuațiile (1.83) și (1.86) este un *număr de transport aparent* (de aici înainte notat ca $(t_C)_{APP}$) și că forma corectă și completă a ecuațiilor (1.79) și (1.80) este:

$$\begin{aligned} E_A &= (vk/v_C z_C) \int_{m_1}^{m_2} (t_C - v_C z_C \tau_S M_S m) d \ln\{m\gamma\} = \\ &= (vk/v_A|z_A) \int_{m_1}^{m_2} (t_C - v_C z_C \tau_S M_S m) d \ln\{m\gamma\} \end{aligned} \quad (1.79)A$$

$$\begin{aligned} E_C &= (vk/v_A|z_A) \int_{m_1}^{m_2} (t_A + v_A|z_A \tau_S M_S m) d \ln\{m\gamma\} = \\ &= (vk/v_C z_C) \int_{m_1}^{m_2} (t_A + v_A|z_A \tau_S M_S m) d \ln\{m\gamma\} \end{aligned} \quad (1.80)A$$

respectiv forma corectă a ecuației (1.83) este:

$$\begin{aligned} dE_A / dE_{MAX} &= (t_C)_{APP} = t_C - v_C z_C \tau_S M_S m \\ dE_C / dE_{MAX} &= (t_A)_{APP} = t_A + v_A|z_A \tau_S M_S m \end{aligned} \quad (1.83)A$$

unde: $\tau_S M_S m$ - contribuția de transfer a solventului, neglijată până acum; M_S - masa molară a solventului S, (kg mol^{-1}); t_C - poate fi calculat cu ecuația lui Stokes-Robinson, care pentru un electrolit 1:1 are forma [8]:

$$\begin{aligned} t_C &= [\lambda^{\circ}_C - \frac{1}{2} B_2 \sqrt{m} / (1 + a_0 B \sqrt{m})] / [\Lambda^{\circ}_{CA} - B_2 \sqrt{m} / (1 + a_0 B \sqrt{m})] = \\ &= [t^{\circ}_C - 0.5] / \{ (1 - B_2 \sqrt{m}) / [(1 + a_0 B \sqrt{m}) / \Lambda^{\circ}_{CA}] \} + 0.5 \end{aligned} \quad (1.90)$$

unde: $t_C^\circ = \lambda_C^\circ / \Lambda_{CA}^\circ$ – numărul de transport al cationului la limită (diluție infinită); B_2 și B – constante clasice din teoria lui Debye-Hückel-Onsager; a_0 – parametru dependent de mărimea ionului; λ_C° și Λ° – conductivitățile molare limită ale lui C^+ și CA în S [2].

Numărul de transport al solventului τ_S (moli de S transportați pe 1 Faraday în interiorul celulei de la polul negativ la cel pozitiv) poate fi calculat [2,3] cu expresia:

$$\tau_S = \tau_S^\circ (1 - hM_S m) \quad (1.91)$$

unde: τ_S° - numărul de transport al solventului S la limită (diluție infinită); $h = h_C + h_A$ – numărul de solvatare (hidratare) primar a lui CA , care poate fi obținut cu ajutorul unor metode de determinare a numerelor de hidratare h_C și h_A .

Pentru a înțelege mai bine, trebuie să reamintim că prin definiție [5,17]:

$$t_C = \tau_C z_C \quad \text{și} \quad t_A = \tau_A z_A \quad (1.92)$$

unde: t_C și t_A – numere de transport ionic din definiția curentă „fără semn” (fracția de sarcină transportată de ionul relevant); τ_C și τ_A - numere de transport ionic corespunzătoare cu „semn” (moli de ion relevant transferați pe moli de electroni [adică pe 1 Faraday] în interiorul celulei de la polul negativ spre cel pozitiv, astfel încât τ_C este întotdeauna pozitiv și τ_A întotdeauna negativ); z_C și z_A – numere de sarcină ionică luate cu semn [18-22].

În ceea ce privește aspectele de mai sus, în lucrarea de față ecuația (I.85) este înlocuită cu o formă nouă a corelației dintre E_A și E_{MAX} care s-a dovedit a fi net superioară tuturor relațiilor definite anterior [17]:

$$E_A = a E_{MAX} + b[1 - \exp(cE_{MAX})] \quad (1.93)$$

Din (I.83) și (I.93):

$$dE_A / dE_{MAX} = (t_C)_{APP} = t_C - v_C z_C \tau_S M_S m = a - bc \exp(cE_{MAX}) \quad (1.94)$$

și introducând expresia lui E_{MAX} din ecuația (I.82) se obține:

$$dE_A / dE_{MAX} = (t_C)_{APP} = t_C - v_C z_C \tau_S M_S m - a - Q [(m\gamma)_{CA}]^{2k_C} \quad (1.95)$$

unde: $Q = bc [(m\gamma)_{CA}]^{-2k_C} = \text{constantă}$.

Ecuția (1.95) poate fi extrapolată la condițiile limită de diluție infinită ($m = 0, \gamma = 1$), unde: $\tau_S M_S m = 0$ pentru termenul corespunzător transportului de solvent, ceea ce conduce la t_C° ca fiind panta limită [18]:

$$(dE_A/dE_{MAX})_{m=0} = a = (t_C^\circ)_{APP} \equiv t_C^\circ \quad (1.96)$$

Așadar, numărul de transport la diluție infinită (t_C°) este cantitatea cheie; în momentul în care acesta s-a determinat, numărul de transport t_C la molalitate finită poate fi calculat cu ecuația (1.90) a lui Stokes-Robinson. De asemenea este evident că, în situația unei corelări experimentale rectilinii dintre E_A și E_{MAX} pe întreg domeniul de molalitate, ecuația (1.85) ar deveni $E_A = a E_{MAX}$, iar rezultatul derivatei dE_A/dE_{MAX} ar fi identic cu cel din ecuația (1.96) [19].

III.1.2. Verificarea metodei pentru diferite seturi de date

Dacă m_3 desemnează o altă molalitate fixă posibilă a punții de sare CA în celula (1.77), în timp ce m_2 indică molalitatea variată și Ψ este o abreviere pentru expresia $(t_C - v_C z_C \tau_S M_S m)$, atunci din ecuația (1.79) obținem [35,36]:

$$\begin{aligned} E_A &= (vk/v_C z_C) \int_{m_1}^{m_2} \Psi d \ln\{m\gamma\} = \\ &= (vk/v_C z_C) \int_{m_3}^{m_2} \Psi d \ln\{m\gamma\} + (vk/v_C z_C) \int_{m_1}^{m_3} \Psi d \ln\{m\gamma\} \end{aligned} \quad (1.97)$$

Astfel un set de valori măsurate E_A (la diverse molalități m_2) în raport cu o anumită molalitate fixă m_3 , poate fi convertit într-un nou set semnificativ în raport cu o molalitate fixă m_1 prin corectarea valorilor diferențelor de potențial inițiale prin adăugarea unei corecții $(vk/v_C z_C) \int_{m_1}^{m_3} \Psi d \ln\{m\gamma\}$. Această cantitate reprezintă valoarea diferenței de potențial măsurabile pd cu aceeași celulă (1.77) și cu molalitățile m_3 și m_1 în loc de m_2 și m_1 .

Această metodă este avantajoasă pentru situațiile în care diferite seturi de E_A , obținute de diferiți autori, trebuie raportate la aceeași molalitate fixă în vederea comparării sau confirmării, motiv pentru care ea este utilizată și în lucrarea de față. Pentru setul corespunzător E_{MAX} trebuie, bineînțeles, realizată o corecție paralelă, derivată din ecuația (I.82), de forma:

$$\begin{aligned} E_{MAX} &= (vk/v_C z_C) \int_{m_1}^{m_2} d \ln \{ m \gamma \} = (vk/v_C z_C) \ln \{ m_2 \gamma_2 / m_1 \gamma_1 \} = \\ &= (vk/v_C z_C) \int_{m_3}^{m_2} d \ln \{ m \gamma \} + (vk/v_C z_C) \int_{m_1}^{m_3} d \ln \{ m \gamma \} = \\ &= (vk/v_C z_C) \ln \{ m_2 \gamma_2 / m_3 \gamma_3 \} + (vk/v_C z_C) \ln \{ m_3 \gamma_3 / m_1 \gamma_1 \} \end{aligned} \quad (I.98)$$

Termenul corector $(vk/v_C z_C) \ln \{ m_3 \gamma_3 / m_1 \gamma_1 \}$ poate fi măsurat sau poate fi calculat plecând de la valori cunoscute ale lui γ .

În continuare sunt studiate diferite seturi de date E_A și E_C în raport cu E_{MAX} pentru diferiți electroliți apoși cât și micști apoși-organici. În unele situații, seturile E_C în funcție de E_{MAX} au fost transformate în seturi E_A în funcție de E_{MAX} cu ajutorul ecuației (I.84) și au fost raportate la aceeași molalitate fixă m_1 prin intermediul ecuațiilor (I.97) și (I.98). Pentru următorii electroliți există seturi de date (obținute de diverși autori) E_A în funcție de E_{MAX} care acoperă întreg domeniul de molalitate:

1. în medii apoase pure: HCl [16,23-27], HBr [28], LiCl [15,29,30], NaCl [31-33], KCl [34], CsCl [2,3, 35], RbCl [11], RbBr, RbI și NH₄I [10] și NH₄Cl [36];
2. în amestecuri de solvenți (etanol+apă): NaCl, KCl și CsCl [13];
3. în amestecuri de solvenți (metanol+apă): LiCl, NaCl [37];
4. în amestecuri de solvenți (etilenglicol+apă), (acetonitril+apă) și (1,4-dioxină+apă): NaCl [14], KCl [38] și Li₂SO₄ [12].

Caracteristica dependenței E_A în funcție de E_{MAX} este de importanță majoră pentru analiza fenomenelor ce au loc. Dependențele obținute sunt ilustrate în figurile I.6 - I.9.

Din aceste figuri se evidențiază două forme limită: prima strict liniară pe întreg domeniul de molalitate și a doua liniară pentru molalități scăzute și intermediare și asimptotic neliniară pentru valori ridicate ale molalității. Primului tip îi aparțin electroliți cum ar fi: CsCl, RbCl, RbBr, RbI, KCl, NH₄Cl și NH₄I în medii apoase, cât și CsCl și KCl în solvenți (alcool + apă). Aceștia denotă mai mult sau mai puțin *echi-transport* și, ca atare, pot fi utilizați ca *punți de sare*. Din cel de-al doilea tip fac parte ceilalți electroliți care nu au fost enumerați mai sus.

Există anumite săruri, cum ar fi NaCl în amestecuri de solvenți ca (metanol + apă) și în (etanol + apă), care se transformă din tipul doi în tipul unu pe măsură ce proporția de component organic crește. Astfel, pentru un procent masic de metanol [14] sau etanol [13] de 80% și pentru 60% procent masic de acetonitril, NaCl se comportă ca o punte de sare acceptabilă, apropiindu-se de comportamentul clasicei punți de sare apoase saturate KCl [34]. (Situția NaCl în 80% procent masic de acetonitril nu a fost considerată din cauza solubilității prea mici a NaCl). Totuși, în (etilenglicol + apă) comportamentul NaCl este departe de echi-transport și nu demonstrează calități de punte de sare, ca în mediile pure apoase. Aceasta conduce la necesitatea extinderii studiilor la diferite familii de solvenți organici, în special dioli și nitrili, în vederea stabilirii influenței permitivității relative, a vâscozității și a solvării preferențiale asupra mobilității ionice și a numerelor de transport asociate [51].

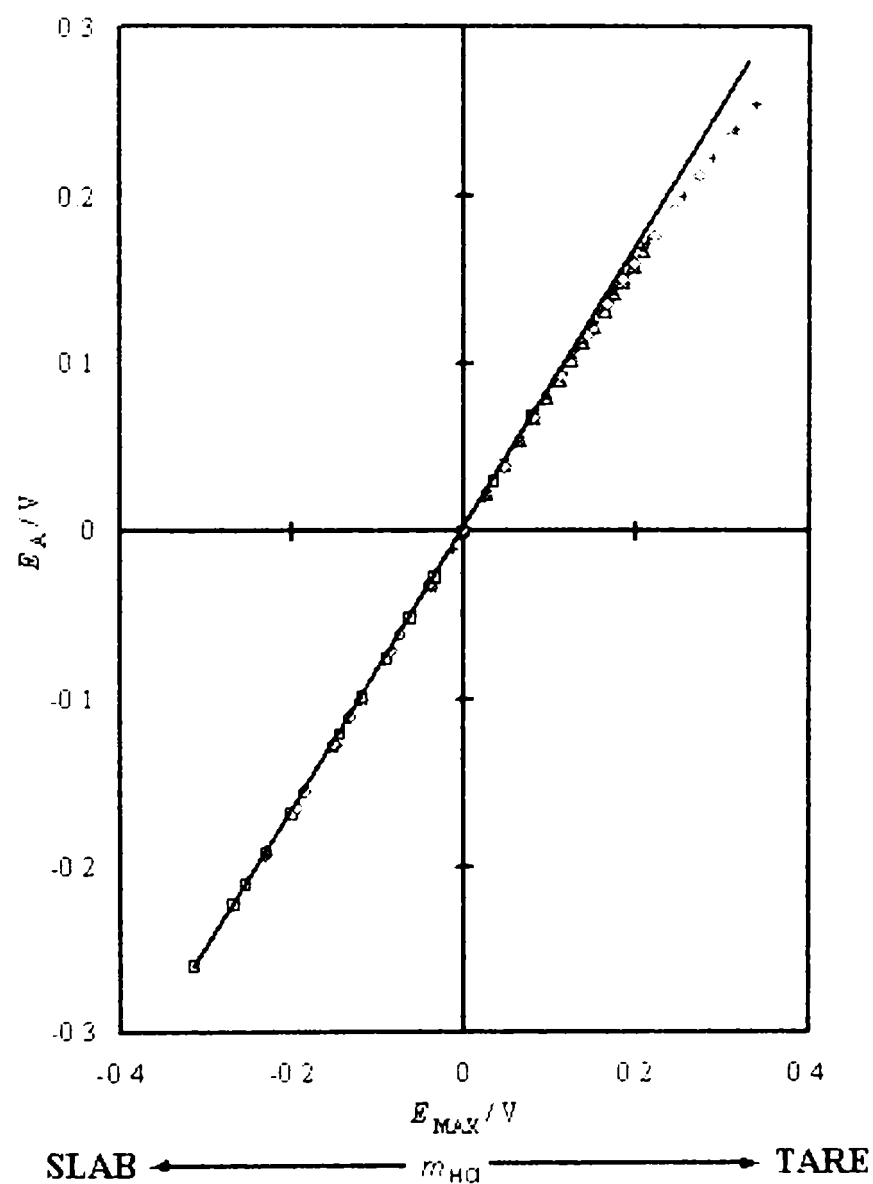


Figura I.6. Dependența E_A în funcție de E_{MAX} pentru HCl apos la 298.15 K

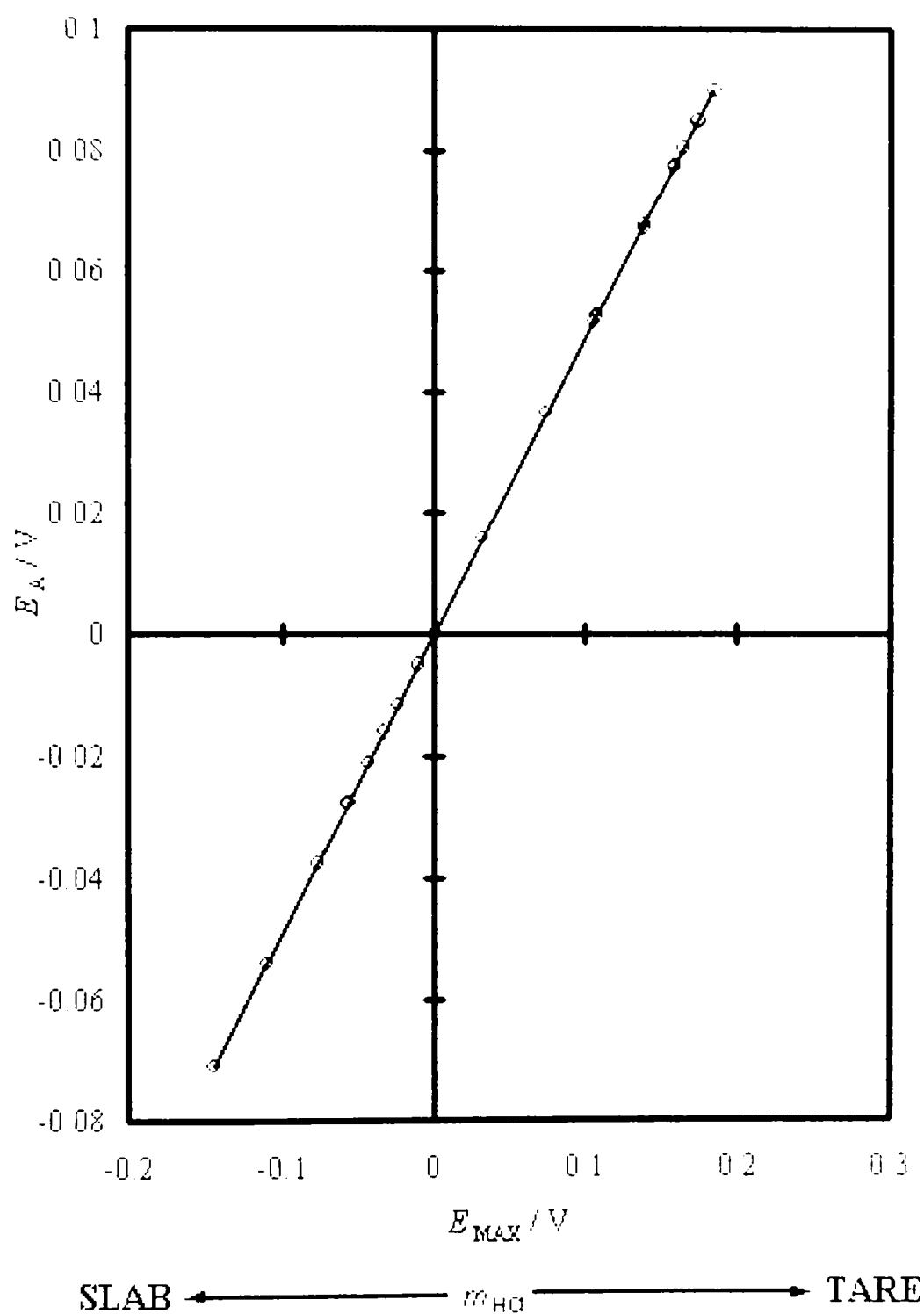


Figura 1.7. Dependența E_A în funcție de E_{MAX} pentru KCl apos la 298.15 K [51]

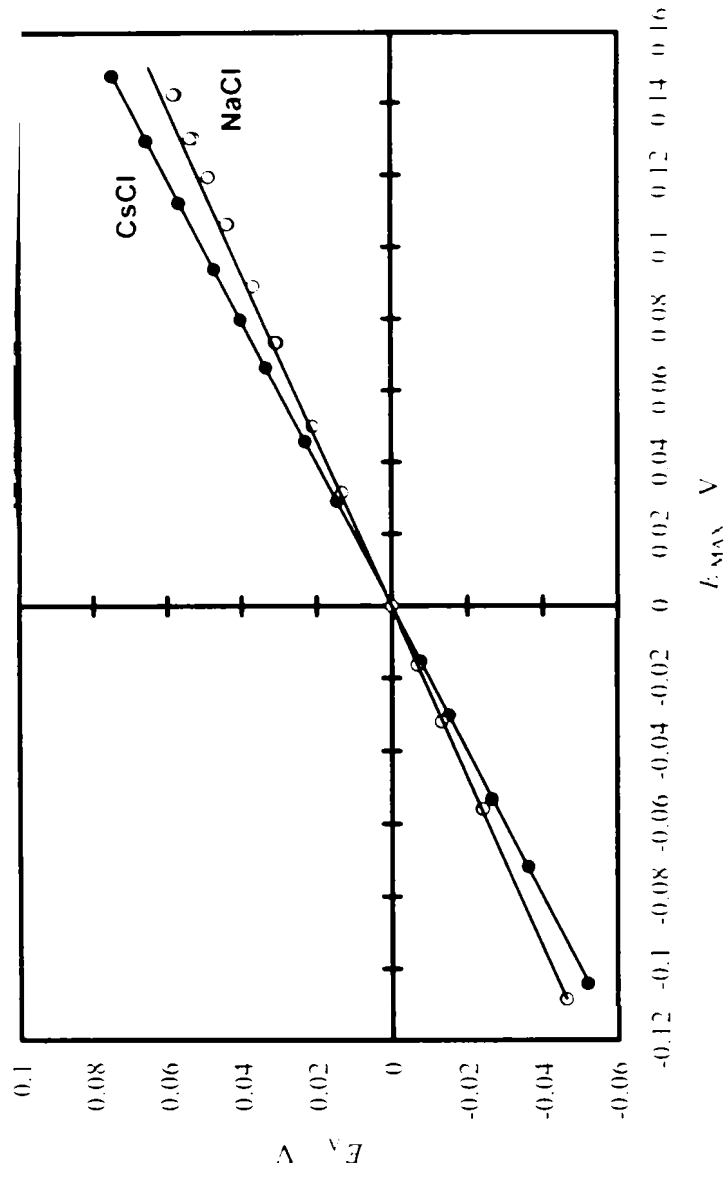


Figura I.9. Dependentele E_A în funcție de E_{MAX} în amestecuri de solvent (etanol + apă) la 298.15 K: ○ *asimptotic* (NaCl în 20 % masic etanol) și ● *liniar* (CsCl în 40 % masic etanol) [51]

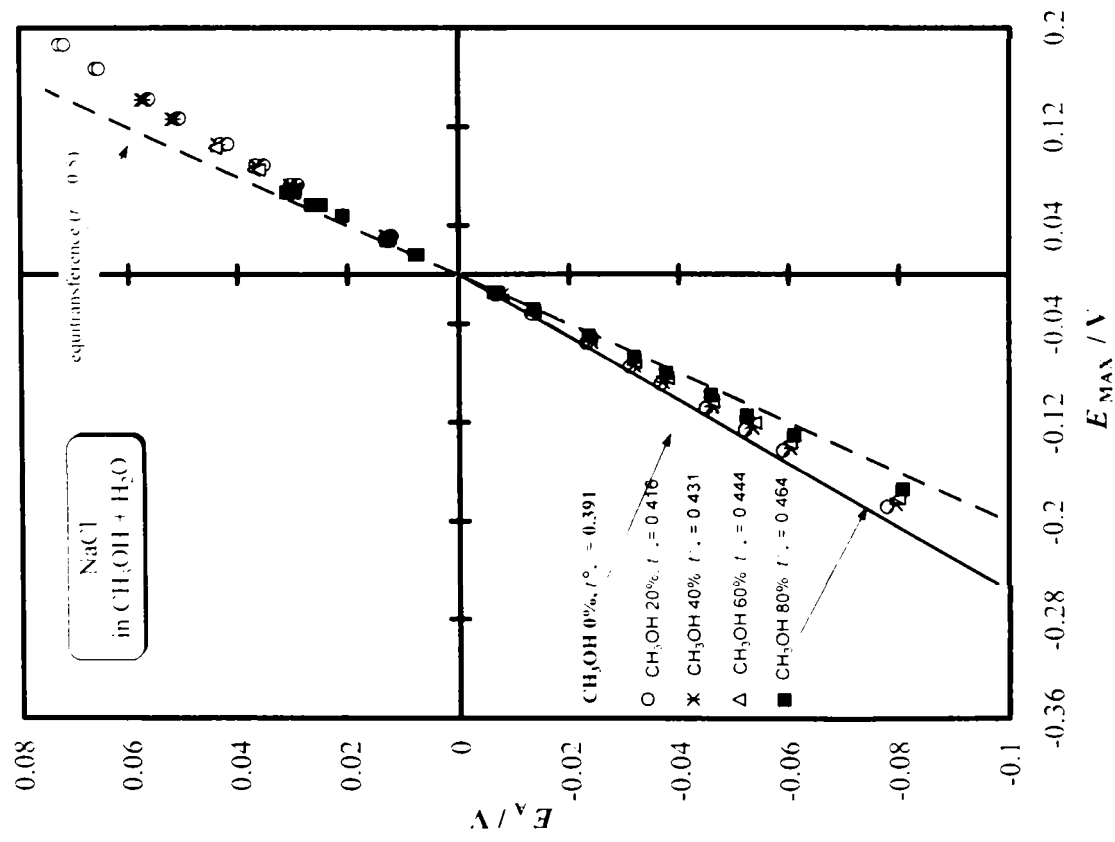


Figura I.8. Dependentele E_A în funcție de E_{MAX} pentru NaCl apos în diferite amestecuri de solvent metanol + apă la 298.15 K [51]

Pentru situația electroliților apoși 1:1 se desprind următoarele concluzii:

(1) Cu ajutorul metodei regresiei multiple neliniare [2,3], și în condițiile existenței unui set de date experimentale ce redă dependența lui E_A în funcție de E_{MAX} complet și corect, este posibilă optimizarea tuturor parametrilor importanți folosiți în ecuații [11-18], în special a t°_C , τ°_S și h (= număr de moli de apă puternic legați de un mol de electrolit CA). După cum se poate observa în tabelul I.9, valorile τ°_S sunt apropiate de zero pentru acele săruri care se apropie foarte bine de echi-transport (adică: $t^{\circ}_C = t^{\circ}_A = 0.5$), dar τ°_S crește peste valoarea de 1.36 (cazul limită al HCl) odată cu creșterea diferențe dintre t°_C și t°_A .

Tabelul I.9. Compararea numerelor de transport limită (diluție infinită) la 298.15 K pentru cation (t°_C) și solvent (τ°_S) pentru diferiți electroliți 1:1 apoși în apă [10].

	HCl	HBr	LiCl	NaCl	KF	KCl
t°_C	0.8359	0.8112	0.3414	0.3959	0.5728	0.4891
τ°_S	1.36	0.92	0.60	0.21	0.82	-0.082
	NH ₄ Cl	NH ₄ I	RbCl	RbBr	RbI	CsCl
t°_C	0.4938	0.4906	0.5007	0.4958	0.5071	0.5018
τ°_S	-0.026	-0.036	0.004	-0.017	-0.021	0.008

(2) În acest context, trebuie remarcat că valorile tuturor numerelor primare de hidratare ale electroliților $h = h_C + h_A$ obținute, verifică satisfăcător regula aditivității și sunt în concordanță cu cele obținute pentru ionii individuali C^+ și A^- prin metode independente de către Mussini ș.a., [39-41]. Acestea sunt reprezentabile empiric prin următoarea ecuație:

$$h_i = 26.05 - 19.90 \sqrt{(r_i/\text{Å})} \quad (1.99)$$

unde r_i pentru cationi (excluzând H^+) reprezintă razele cristalelor determinate prin metoda lui Pauling; pentru anioni aceste raze scad cu 0.047 Å și sunt confirmate de către analiza generală a lui Bockris ș.a. [42,43] cât și de studiul teoretic al lui Azzam [44,45] bazat pe un model statistico-mecanic. De exemplu, pentru NaCl, KCl, KF și CsCl, $h = 8.2\{9.4\}$, $7.5\{6.1\}$, $11.1\{10.4\}$ și respectiv $3.3\{3.2\}$ (în acolade sunt date valorile estimate prin intermediul ecuației (1.99)).

Pentru electroliții 1:1 apoși-organici determinarea lui t°_C nu generează mai multe probleme decât pentru situația mediilor apoase pure, dar determinarea lui τ°_s impune determinarea simultană a τ°_w (pentru apă) și τ°_o (pentru componentul organic al amestecului de solvent $S = W + O$). Pe lângă numerele primare de hidratare h , h_c și h_A apar și numerele primare de solvatare o , o_c și o_A ; de aceea va fi destul de dificilă atingerea scopului prin folosirea metodei de regresie multiplă neliniară (prezentată mai sus), dată fiind existența unui număr atât de mare de determinanți. Dificultățile pot fi înlăturate fie prin combinarea determinărilor diferenței de potențial cu o metodă independentă special concepută pentru determinarea h , h_c și h_A și o , o_c și o_A , fie prin considerarea unui model adecvat în vederea prelucrării hidratării și solvătării concurente pentru situația în care componenții amestecului de solvent au momente dipol diferite de zero [40,41].

De asemenea, merită subliniat că prin metoda celulei de transport se obțin numere de transport cu o precizie mai bună de ± 0.0005 . Această metodă este potrivită pentru studierea electroliților pe domenii vaste de concentrații și temperaturi.

III.1.3. Scheme simplificate ale metodei pentru aplicații la cazurile speciale

Un punct cheie al metodei descrise mai sus este acela că diferența de potențial a celulelor duble fără transport de forma prezentată în ecuația (I.81) poate fi măsurată direct sau poate fi calculată cu ajutorul ecuației (I.83) dovedind că valori corecte ale coeficienților de activitate molală medie γ la molarități corespunzătoare m sunt disponibile. Măsurarea diferenței de potențial a celulelor de tipul (I.81), care implică utilizarea electrozilor de amalgam combinată cu utilizarea electrozilor anion-reversibili de ordinul doi (care pot prezenta probleme de compatibilitate chimică cu solventul studiat), s-a dovedit dificilă și consumatoare de timp. Acest lucru explică de ce ecuația (I.83) este recomandată și în același timp utilizată de către cercetători. Bineînțeles utilizarea acestei ecuații este condiționată de existența unor valori corecte ale coeficienților de activitate γ care pot fi obținute și prin alte metode demne de încredere (*de exemplu* metoda izopiezometrică) [39].

Când coeficienții de activitate doriți γ nu sunt cunoscuți și, în situația în care o diminuare a preciziei în scopul progresului cercetării este tolerabilă, pot fi considerate două alternative practice:

1. Obținerea valorii γ prin utilizarea unei ecuații potrivite pentru un domeniu adecvat de molalități a electrolitului;
2. Reformularea teoriei astfel încât să se excludă termenul γ (considerând condiții la limită corespunzătoare) și astfel să se evite dezavantajele menționate. Această alternativă este mai complicată, cu toate că este extrem de utilă și necesită o reevaluare a principiilor de bază.

III.1.3.1. Metoda simplificată ce folosește ecuațiile modelului pentru a calcula coeficienții de activitate

Alternativa (1) se pretează mai bine pentru ecuația mult studiată a lui Debye-Hückel. Aceasta necesită cunoașterea unor valori auxiliare cum ar fi permitivitățile relative și densitățile solventului la temperaturile de lucru, împreună cu optimizarea parametrului dependent de dimensiunea ionului pentru electrolitul ce se studiază. Domeniul de molalități m ale electrolitului compatibil cu ecuația lui Debye-Hückel, este $0 < m < 0.5 \text{ mol kg}^{-1}$.

III.1.3.2. Metoda simplificată ce nu necesită cunoașterea apriorică a coeficienților de activitate

În scop practic, următoarele ecuații vor fi scrise pentru cazul simplu și frecvent întâlnit al electroliților uni-univalenți ($z_C = z_A = 1$; $\nu_C + \nu_A = 2$). Dacă molalitățile m_1 și m_2 diferă doar printr-o infimezimală, atunci ecuațiile termodinamice inițiale exprimate în funcție de E_{MAX} , vor deveni [46]:

$$dE_A/dE_{MAX} = t_C - \tau_S M_S m = t_C(\text{APP}) \quad (1.100)$$

$$dE_C/dE_{MAX} = t_A + \tau_S M_S m = t_A(\text{APP}) \quad (1.101)$$

$$dE_{MAX} = 2k d \ln(m\gamma) \quad (1.102)$$

unde: $t_C(\text{APP})$ și $t_A(\text{APP})$ – numerele de transport ionic *aparent* pentru C^+ și A^- (nedistingând contribuția de transfer a solventului). În condiții limită de diluție infinită ($m \rightarrow 0$), unde interacțiunile ion-ion lipsesc și sunt prezente doar interacțiunile ion-solvent $\tau_S M_S m \rightarrow 0$, tangenta la curba de dependență a lui E_A în funcție de E_{MAX} va atinge valoarea limită [48]:

$\lim\{dE_A/dE_{MAX}\}_{m \rightarrow 0} = t_C^\circ$, analog:

$$\lim\{dE_C/dE_{MAX}\}_{m \rightarrow 0} = t_A^\circ \quad (1.103)$$

unde: t_C° și t_A° – numerele de transport ionic la limită căutate. Acestea reprezintă valori de bază pentru studiul comportamentului electroliților CA în termeni, de exemplu, de conductivități molare ionice la limită, mobilități, raze ionice plecând de la legea lui Stokes, etc. Determinarea acestor numere de transport constituie scopul principal al procedurii descrise. Combinând ecuațiile (1.100) și (1.102) se obține:

$$d(E_A/2k) = (t_C - \tau_S M_S m) \ln(m\gamma) = (t_C - \tau_S M_S m) (d \ln m + d \ln \gamma) \quad (1.104)$$

astfel încât

$$d(E_A/2k) / d \ln m = (t_C - \tau_S M_S m) (1 + d \ln \gamma / d \ln m) \quad (1.105)$$

și paralel:

$$d(E_C/2k) / d \ln m = (t_A + \tau_S M_S m) (1 + d \ln \gamma / d \ln m) \quad (1.106)$$

unde pentru condițiile limită la diluție infinită, $m \rightarrow 0$, $\gamma \rightarrow 1$, $d \ln \gamma / d \ln m \rightarrow 0$ și $t_C \rightarrow t_C^\circ$. Deoarece dependența E_A în funcție de E_{MAX} este descrisă prin relația:

$$E_A = A + B E_{MAX} + C \exp(D E_{MAX}), \quad (1.107)$$

relația de dependență paralelă $E_A/2k$ în funcție de $\ln m$ din ecuația (1.105) poate fi exprimată în următoarea formă:

$$E_A/2k = A_A + B_A \ln m + C_A \exp(D_A \ln m) \quad (1.108)$$

care conduce la:

$$d(E_A/2k) / d \ln m = B_A + C_A D_A (m)^{D_A} = t_C (APP)^* \quad (1.109)$$

și analog:

$$d(E_c - 2k) / d \ln m = B_c + C_c D_c (m)^{D_c} = t_c(\text{APP})^* \quad (1.110)$$

unde: $t(\text{APP})$, $t(\text{APP})^*$ exprimă abaterea provocată de neglijarea coeficienților de activitate. Valorile constantelor A , B , C și D din ecuațiile de mai sus sunt dependente de natura electrolitului CA, de tipul de solvent S și de perechea de electrozi utilizată în celulele ((1.77) – (1.81)). Evident, în condițiile la limită ale diluției infinite, expresiile devin [49]:

$$\begin{aligned} \text{Lim}\{d(E_A/2k)/d \ln m\}_{m \rightarrow 0} &= B_A = t^{\circ}_C, \quad \text{and} \\ \text{Lim}\{d(E_C/2k)/d \ln m\}_{m \rightarrow 0} &= B_C = t^{\circ}_A \end{aligned} \quad (1.111)$$

Formulele de mai sus corespund prelucrărilor în termeni de dE_A/dE_{MAX} care necesită cunoașterea lui γ sau E_{MAX} .

În continuare, sunt prezentate două exemple pentru a sublinia soliditatea și precizia acestei metode simplificate. În acest scop, figura I.10 ilustrează două verificări comparative ale ecuației (I.103), ceea ce necesită determinarea valorilor γ sau E_{MAX} , în contrast cu ecuația (I.111) care nu necesită cunoașterea acestor valori. Electroliții CA aleși au fost: KCl într-un amestec de solvent [metanol + apă] având 20 % masic de metanol și LiCl într-un amestec de solvent [1,4-dioxină + apă] având 20 % masic de dioxină.

Componenții organici ai acestor două amestecuri de solvent au fost aleși datorită proprietăților lor opuse: metanolul, protic și dipolar; 1,4-dioxina, aprotică și nepolară. Electrozii utilizați în pilele (I.77) și (I.81) au fost: A = electrozi de argint-clorură de argint [46-49] și C = electrozi de amalgam de sodiu sau litiu.

Valorile E_A și E_{MAX} au fost preluate din diverse articole [47,48] și sunt prezentate în tabelul I.10 în funcție de molalitatea $m = m_2$ (molalitate variabilă în pilele de mai sus) într-un domeniu $0.002 < m_2 < 0.3 \text{ mol kg}^{-1}$.

Pentru a utiliza aceeași scală în vederea comparării grafice, reprezentarea grafică $E_A/2k$ în funcție de $\ln m_2$ (ecuațiile (I.104, I.106)), a fost înlocuită cu E_A în funcție de $2k \ln(m_2/m_1)$, unde $m_1 = 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ reprezintă molalitatea constantă fixată în celule.

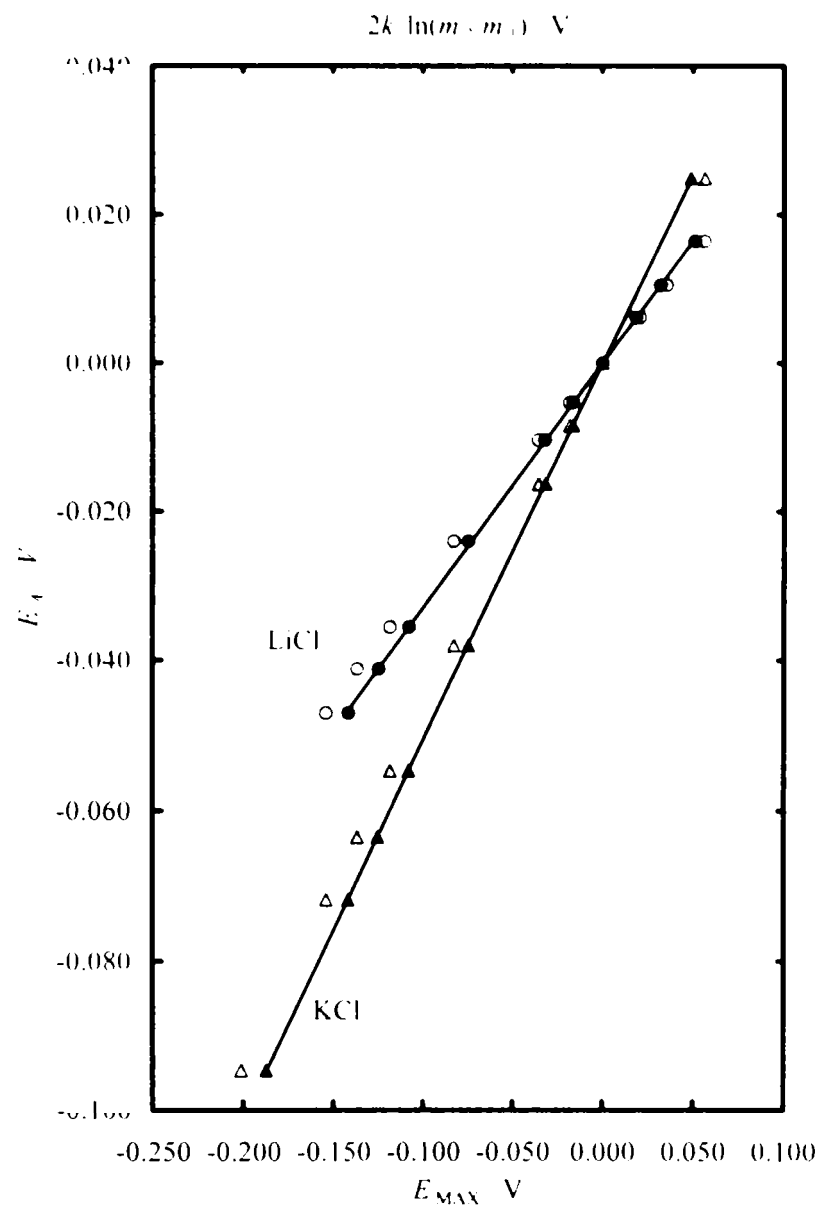


Figura I.10. Compararea metodelor de determinare a t_c^0 pentru situația KCl în [etanol (20 % masic) + apă] și pentru LiCl în [1,4-dioxină (20 % masic) + apă], la 298.15 K. Metoda teoriei complete, E_A în funcție de E_{MAX} liniile drepte (ecuația (I.103)), cercuri și triunghiuri hașurate; metoda simplificată, E_A în funcție de $2k \ln(m_2/m_1)$ parabole (ecuațiile (I.109),(I.111)), cercuri și triunghiuri [51].

După cum se observă, valorile $2k \ln(m_2/m_1)$ diferă de valorile E_{MAX} prin contribuția coeficientului de activitate $2k \ln(\gamma_2/\gamma_1)$, care nu este constant variind odată cu valoarea m_2 . Din figura I.6 este evident că dependența E_A în funcție de E_{MAX} este o dreaptă (de pantă constantă $t_c(\text{APP})$ pe întregul domeniu m_2 studiat (conform ecuației (I.103)), pe când dependența E_A în funcție de $2k \ln(m_2/m_1)$ este o parabolă netedă cu tangenta $t_c(\text{APP})^*$ crescând odată cu scăderea molalității m_2 și tinzând către aceeași valoare limită a numărului de transport t_c^0 (conform ecuațiilor (I.108),(I.111)). Acest lucru este vizibil în figura I.11.

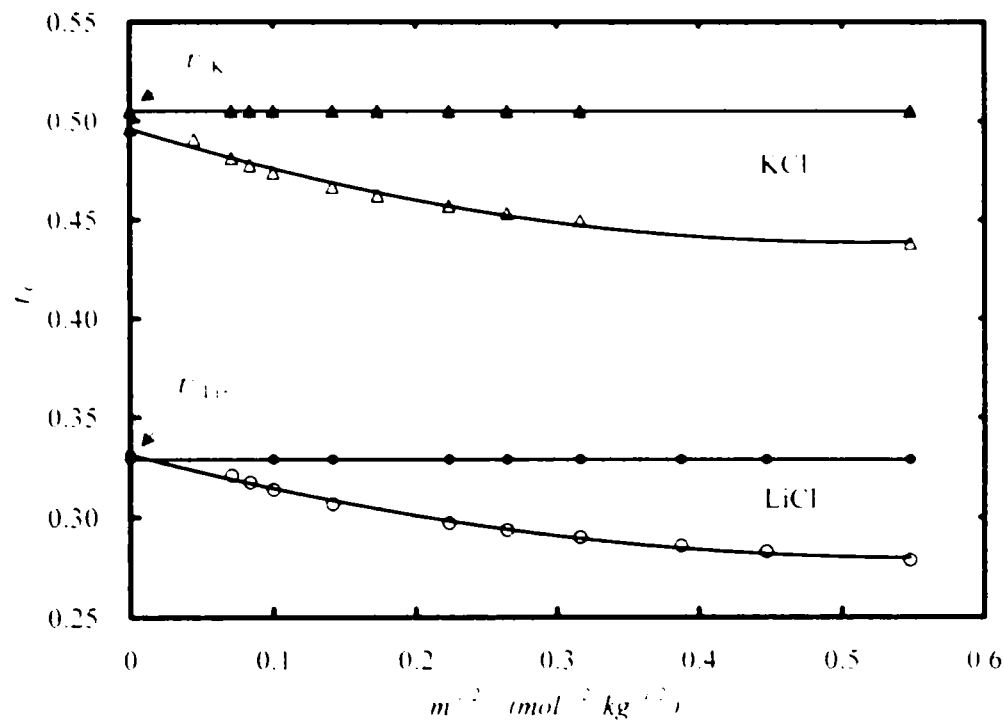


Figura I.11. Convergența la diluție infinită ($m_2 \rightarrow 0$) a derivatelor $t_c(\text{APP}) = dE_A/dE_{\text{MAX}}$ (metoda convențională, cercuri și triunghiuri hașurate) și $t_c(\text{APP})^* = dE_A/d[2k\ln(m_2/m_1)]$ (metoda nouă, cercuri și triunghiuri) pentru KCl și LiCl (conform ecuațiilor (I.103), (I.111) și (I.112)); aceeași solvenți ca în figura I.10; valorile medii corespunzătoare: $t_{K^+}^\circ = 0.501 \pm 0.005$ și $t_{Li^+}^\circ = 0.330 \pm 0.001$ [51]

În domeniul de concentrație studiat, $t_c(\text{APP})^*$ poate fi calculat cu ajutorul ecuației:

$$t_c(\text{APP})^* = t_c^\circ + b \sqrt{m_2} + cm_2 \quad (I.112)$$

ceea ce este în concordanță cu cele prezentate de Justice ș.a. [50]. Valorile sunt $t_{K^+}^\circ = 0.506$ și 0.496 și respectiv $t_{Li^+}^\circ = 0.329$ și 0.33 . În fiecare caz valoarea găsită pentru t_c° este aceeași în limite înguste corespunzătoare erorilor experimentale: de fapt abaterea este $<2\%$ pentru K^+ și respectiv $<0.6\%$ pentru Li^+ .

Tabelul I.10. Valorile E_A și E_{MAX} pentru celula (I.77) și respectiv (I.81), cu CA = KCl în solvenți (etanol + apă) și LiCl în solvenți (1,4-dioxină+apă), la molalitate constantă $m_1 = 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ și molalități variabile m_2 ; valorile $t_c(\text{APP})^*$ corespunzătoare (ecuațiile (I.110) și respectiv (I.99)), la 298.15 K

		KCl ^a			LiCl ^b		
		20% Metanol			20% Dioxină		
$m_2/(\text{mol kg}^{-1})$	$2k\ln(m_2/m_1)/V$	E_A / V	E_{MAX} / V	$t_c(\text{APP})^*$	E_A / V	E_{MAX} / V	$t_c(\text{APP})^*$
0				0.496 ^c			0.331 ^c
0.002	-0.20104	-0.09464	-0.18721	0.491			
0.005	-0.15395	-0.07176	-0.14179	0.481	-0.04708	-0.14152	0.321
0.007	-0.13666	-0.06345	-0.12530	0.478	-0.04118	-0.12468	0.318
0.01	-0.11833	-0.05471	-0.10789	0.474	-0.03553	-0.10770	0.314
0.02	-0.08271	-0.03800	-0.07460	0.467	-0.02400	-0.07447	0.307
0.03	-0.06187	-0.02844	-0.05544	0.462			
0.05	-0.03562	-0.01627	-0.03164	0.457	-0.01039	-0.03184	0.297
0.07	-0.01833	-0.00840	-0.01623	0.453	-0.00530	-0.01629	0.294
0.1	0	0	0	0.450	0	0	0.290
0.15	0.02084				0.00610	0.01866	0.286
0.2	0.03562				0.01049	0.03203	0.283
0.3	0.05646	0.02490	0.04877	0.438	0.01642	0.05111	0.279

^a Date preluate din referința bibliografică [47]; ^b Date preluate din referința bibliografică [48]; ^c valoare la diluție infinită, ecuația (I.112).

Aceasta este o dovadă a corectitudinii și utilității metodei simplificate; mai mult pentru situația KCl rezultatul mediu $t_{K^+}^o = 0.501 \pm 0.005$ este o dovadă a calității de punte de sare de cvaziechi-transport pe care o prezintă KCl în solvenți micști. Pentru o aplicare corectă a noii proceduri, electroliții studiați trebuie să fie suficient de diluați: situându-se într-un domeniu de $0.001 < m_2 < 0.3 \text{ mol kg}^{-1}$ [1,46] și compatibili cu determinări precise ale lui E_A și ale tangențelor la limită la curbele de dependență ale lui E_A în funcție de $2k\ln(m_2/m_1)$. O realizare atentă a determinărilor conduce la o precizie a valorilor mai bună decât $\pm 1\%$ sau mai bună decât

± 0.002 pentru t° , ceea ce este important pentru procedura de caracterizare a noi punți de sare pentru aplicații electroanalitice. Numeroase alte exemple (care nu sunt prezentate aici din dorința de a fi succinți) pot fi găsite în literatura de specialitate.

Aceste rezultate subliniază încă o dată utilitatea metodei simplificate la rezolvarea problemelor pe care le implică domeniul vast și încă neexplorat al solvenților neapoși și micști apoși-organici, situații pentru care valori pentru γ și E_{MAX} nu sunt disponibile.

III.2. BIBLIOGRAFIE

- [1] M.Spiro, "Physical Methods of Chemistry", Vol. 2, *Electrochemical Methods*, Chapter 8: *Conductance and Transference Determinations*, B.W.Rossiter and J.F.Hamilton Eds., Wiley-Interscience, New York, (1986)
- [2] P.R.Mussini, P.Longhi, T.Mussini, S. Rondinini, *J. Appl. Electrochem.*, 20, 645 (1990)
- [3] P.Longhi, F.D'Andrea, A.Galli, P.R.Mussini, S.Rondinini, *J. Appl. Electrochem.*, 20, 651 (1990)
- [4] A.K. Covington, "Ion Selective Electrodes", Chapter 3: *Heterogeneous Membrane Electrodes*, and Chapter 4: *Reference Electrodes*; NBS Special Publication 314, R.A. Durst ed., Washington DC (1969)
- [5] E.A. Guggenheim, *J. Phys. Chem.*, 36, 1752 (1930)
- [6] E.A. Guggenheim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1315 (1930)
- [7] R.G. Bates, "Determination of pH – Theory and Practice", 2nd edn., Wiley, New York, pp.311-313 (1973)
- [8] T. Mussini, *J. Chem. Education*, 65, 242 (1988)
- [9] G. Bianchi, T. Mussini, "Fondamenti di Elettrochimica", Masson, Milan, 165 (1993)
- [10] P.R.Mussini, S.Rondinini, A.Cipolli, R.Manenti and M.Mauretti, *Berichte Bunsengesell. Physik. Chem.*, 97, 1034 (1993)
- [11] C.Buizza, P.R.Mussini, T.Mussini, S.Rondinini, *J. Appl. Electrochem.*, 26, 337 (1996)
- [12] C.L. Faverio, P.R. Mussini, T. Mussini, *Anal. Chem.*, 70, 2589 (1998)
- [13] P.R. Mussini, T. Mussini, A. Perelli, S.Rondinini, *J. Chem. Eng. Data*, 40, 862 (1995)
- [14] P.D. Ceccattini, P.R. Mussini, T. Mussini, *J. Solution Chem.*, 27, 1 (1998)
- [15] D.A. MacInnes, J.A. Beattie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, 1117 (1920)
- [16] H.S. Harned, E.C. Dreby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 3113 (1939)
- [17] A.J. Staverman, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 176 (1953)
- [18] G. Scatchard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 2883 (1953)
- [19] M. Spiro, *J. Chem. Education*, 33, 464 (1956)
- [20] D. Feakins, *J. Chem. Soc.*, 5308 (1961)
- [21] D. Feakins, J.W. Lorimer, *Chem. Comm.*, 646 (1971)
- [22] C.L. De Ligny, A.G.Remijnse, N.G.Van der Veen, *J. Electroan.Chem.*, 45, 488 (1973)
- [23] S. Lengyel, J. Giber, J. Tamàs, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 32, 429 (1962)
- [24] D.D. MacDonald, D. Owen, *Can. J. Chem.*, 51, 2747 (1973)

- [25] F. King, M. Spiro, *J. Solution Chem.*, 12, 65 (1983)
- [26] A. Davies, B. Steel, *J. Solution Chem.*, 13, 349 (1984)
- [27] P. Longhi, P.R. Mussini, G. Perboni, S. Rondinini, *J. Solution Chem.*, 24, 311 (1995)
- [28] P.R. Mussini, T. Mussini, S. Rondinini, *Ann. Chim. (Roma)*, 82, 385 (1992)
- [29] J.N. Pearce, F.S. Mortimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 509 (1918)
- [30] A. Galli, Thesis, cod.305468, University of Milano (1989)
- [31] A.S. Brown, D.A. MacInnes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1356 (1935)
- [32] A.S. Braun, H. Weingärtner, *J. Solution Chem.*, 14, 675 (1985)
- [33] D.K. Panopoulos, H. Kaneko, M. Spiro, *J. Solution Chem.*, 15, 243 (1986)
- [34] P. Longhi, F. D'Andrea, P.R. Mussini, T. Mussini, S. Rondinini, *Anal. Chem.*, 62, 1019 (1990)
- [35] P.R. Mussini, A. Galli, P. Longhi, S. Rondinini, *Ann. Chim. (Roma)*, 80, 145 (1990)
- [36] P.R. Mussini, T. Mussini, S. Rondinini, *Chim. Ind. (Milano)*, 74, 65 (1992)
- [37] A. Basili, Thesis, cod. 406322, University of Milano (1996)
- [38] A. Manzoni, Thesis, cod. 429522, University of Milano, (1998)
- [39] T. Mussini, C. Massarani-Formaro, P. Andrigo, *J. Electroanal. Chem.*, 33, 189 (1971)
- [40] T. Mussini, P. Longhi, P. Giammario, *Chim. Ind. (Milano)*, 54, 3, 1093 (1972)
- [41] R. Cavaliere, P. Longhi, T. Mussini, S. Neglia, *Gazz. Chim. Ital.*, 109, 495 (1979)
- [42] J.O'M. Bockris, A.K. Reddy, "*Modern Electrochemistry*", Vol. 1, Plenum, New York, p.131 (1970)
- [43] B.E. Conway and J.O'M. Bockris, "*Modern Aspects of Electrochemistry*", Vol. 1, Butterworths, London, pp.62 (1954)
- [44] A.M. Azzam, *Thesis*, London, p.441 (1949)
- [45] A.M. Azzam, *Z. Elektrochem.*, 58, 889 (1954)
- [46] M. Spiro, in: A. Weissberger, B.W. Rossiter Eds., "*Physical Methods of Chemistry*", Vol. I, Part IIA, Electrochemical Methods: Determination of Transference Numbers, Wiley-Interscience, New York, pp.284 (1971)
- [47] A. Basili, P.R. Mussini, T. Mussini, S. Rondinini, B. Sala, A. Vertova, *J. Chem. Eng. Data*, 44, 1002 (1999)
- [48] B. Sala, *Thesis*, cod. 482099, University of Milano (1999)
- [49] T. Mussini, A. Pagella, *J. Chem. Eng. Data*, 16, 49 (1971)
- [50] J.C. Justice, J. Perie, M. Perie, *J. Solution Chem.*, 9, 583 (1980)
- [51] L. Falciola, *Thesis*, University of Milano (2003)

IV

MODELAREA MATEMATICĂ

IV.1. NOȚIUNI GENERALE

Modelul matematic al unui sistem este un ansamblu de relații matematice, ecuații și inecuații, ce caracterizează și descriu interdependențele dintre parametrii constructivi și funcționali ai sistemului. Prezența inecuațiilor în model se datorează unor restricții cu caracter fizico-chimic, tehnologic sau constructiv [1-5].

Modelarea matematică este utilă în toate fazele de dezvoltare ale unei teorii științifice sau tehnice, ea aducând cu sine o serie de avantaje certe [3,6-10]:

- aprofundarea cunoașterii și înțelegerii fenomenului sau procesului (trebuie luate în considerare secvențe complexe cauze – efect, interdependențele dintre variabile);
- proiectarea optimală a instalațiilor de cercetare sau producție (dimensionarea utilajelor și evaluări ale parametrilor pe baza datelor obținute pe instalații pilot, studiul efectelor modificărilor în dimensiuni, structura optimală a fluxului tehnologic, etc.);
- optimizarea exploatarei instalațiilor în funcțiune;
- controlul optimal, etc.

În construcția modelului se adoptă, în general, o linie de compromis între cerințele legate de o descriere riguroasă a fenomenului sau procesului (ecuații complexe) și posibilitățile de simulare numerică. Nu este necesar ca modelul să constituie o descriere extrem de amănunțită a mecanismelor reale din sistem. El trebuie să aibă gradul de complexitate minim cerut de scopul pentru care a fost construit.

În ceea ce privește clasificarea, există mai multe criterii utilizabile:

- forma ecuațiilor (liniare – neliniare, parametri concentrați – parametri distribuiți);
- gradul de cunoaștere al parametrilor modelului (determinate – când fiecărui parametru sau variabile independente i se poate atribui o valoare bine definită; stohastice – parametri sau variabile ale procesului au valori care se pot exprima doar probabilistic).

Din punct de vedere al modului de deducere al relațiilor dintre variabile, se deosebesc următoarele tipuri de modele [3,8,9]:

- *modele analitice* – bazate pe cunoașterea legilor fizice care guvernează starea și evoluția sistemului studiat. La determinarea acestor tipuri de modele se pornește de la adoptarea unor ipoteze, logic justificate, prin care se particularizează și se simplifică sistemul analizat. În continuare, se scriu ecuațiile diferențiale, care descriu fenomenologia proceselor de transformare specifice sistemului, după care se integrează aceste ecuații pentru câteva cazuri particulare idealizate, considerate ca stări limită. Verificarea experimentală a modelelor propuse este foarte importantă;
- *modele statistice* (numite și *empirice* sau *experimentale*) – bazate pe corelarea datelor experimentale. În cazul modelării empirice, se renunță în mod deliberat la analiza detaliată a fenomenelor care au loc în sistem și a interacțiunii dintre ele, urmărindu-se exclusiv stabilirea, pe principiile statisticii matematice și analizei regresionale, a legăturii dintre variabilele de ieșire și variabilele independente ale sistemului într-o formă matematică cât mai simplă (cel mai des, polinomială), adaptabilă calculului automat și utilizabilă nemijlocit în aplicații practice. Domeniul de valabilitate al acestor modele se rezumă la domeniul în care au fost modificate variabilele [11].
- *modele analitico-experimentale (mixte)* – deducerea modelului se realizează mixt: pe baza relațiilor dintre variabile se stabilește structura modelului, iar prin prelucrarea statistică a datelor experimentale se obțin coeficienții din ecuații [12-14].

Experiența acumulată arată că eficiența de ansamblu a modelării analitice scade, iar a modelării empirice crește pe măsură ce complexitatea și caracterul difuz al sistemelor analizate se accentuează [15]. De aici, rezultă importanța cercetărilor experimentale în inginerie și implicit în perfecționarea sistemelor tehnologice.

Ori de câte ori este posibil, identificarea mixtă este de preferat datorită posibilităților practic nelimitate de utilizare a programelor de calcul automat.

Figura I.12 relevă corelarea dintre cunoștințele analitice și cele obținute pe bază de experiment în elaborarea modelului matematic [3].

Pe baza legilor fizico-chimice care guvernează fenomenul sau procesul, se stabilește structura modelului (forma ecuațiilor care descriu relațiile dintre variabilele procesului). În cazul în care structura este prea complexă pentru scopul pentru care a fost construit modelul, se trece la liniarizarea și reducerea ecuațiilor cu derivate parțiale. O astfel de necesitate poate apare în cazul conducerii procesului cu calculatorul: dacă se utilizează un model prea complex, calculatorul ar pierde prea mult timp cu soluționarea ecuațiilor, soluția fiind obținută prea târziu, în proces

putând avea loc între timp alte evoluții.

Liniarizarea se poate face prin dezvoltarea ecuațiilor în serie Taylor – Lagrange în jurul punctului de funcționare normală. Reducerea se poate realiza prin scrierea unor ecuații de bilanț pe zone, de exemplu ale unui utilaj (în lungul coordonatei axiale), fiecare ecuație cu derivate parțiale fiind transformată într-un sistem de ecuații diferențiale ordinare.

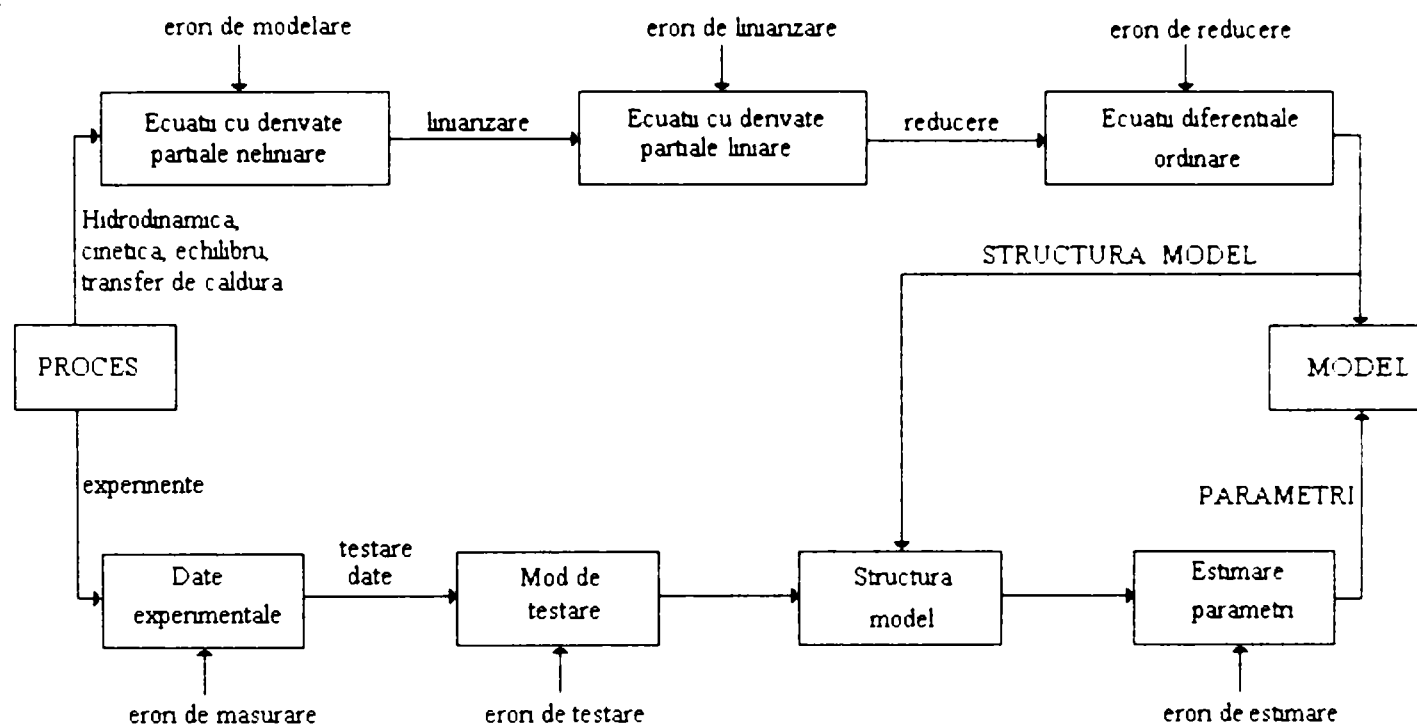


Figura I.12. Corelarea dintre cunoștințele teoretice și cele experimentale în elaborarea modelului matematic [3]

Coeficienții ecuațiilor se vor determina prin prelucrarea datelor obținute experimental. Datele experimentale trebuie supuse mai întâi unui proces de validare în vederea eliminării seturilor care au fost afectate de erori (determinarea bilanțurilor de materiale și termice – în cazul în care este vorba de regim staționar, teste statistice). Pe baza structurii stabilite pentru ecuațiile modelului și pe baza datelor experimentale validate, se trece la determinarea parametrilor modelului: prin estimare se urmărește ca diferența între valorile mărimilor de ieșire în cazul procesului și modelului să fie cât mai mică.

Se folosesc criterii de eroare cum ar fi eroarea medie pătratică. Un astfel de model este valabil doar în limitele în care au fost modificați parametrii.

Modelarea matematică a proceselor chimice presupune următoarele etape mai importante [16,35]:

1. Colectarea, analiza și interpretarea datelor experimentale.
2. Formularea legilor empirice care descriu procesul.
3. Elaborarea și testarea modelului matematic.
4. Utilizarea modelului obținut.

Problemele care se pun în *prima etapă* țin mai ales de domeniul statisticii. O strategie de analiză a fenomenului sau a procesului cuprinde formularea problemei, a obiectivelor și criteriilor de apreciere precum și identificarea și clasificarea preliminară pentru recunoașterea elementelor procesului.

A *doua etapă* a procesului de modelare urmărește de fapt obținerea unui rezumat convenabil prezentat al cercetării experimentale. Această etapă presupune determinarea preliminară a relațiilor între elemente, analiza variabilelor, etc., deci identificarea elementelor componente și a parametrilor.

După efectuarea identificării procesului se poate trece la *etapa a treia* (esențială) de elaborare a modelului matematic.

Analiza unui anumit tip de model depinde de profunzimea cunoașterii sistemului studiat, de obiectivele propuse, de mijloacele de calcul și de experimentare de care se dispune.

Valoarea unui model este dată de măsura în care predicțiile sale concordă cu realitatea. Dar stabilirea adecvanței unui model la realitate este deosebit de complexă. Încă din etapele de elaborare a modelului este necesar să se mențină un echilibru rațional între precizia cerută modelului și cea a informațiilor primare de care se dispune. Se caută ca rezultatul modelului să aibă gradul de precizie al datelor care se introduc în model. La nivelul de cunoaștere atins astăzi în studiul sistemelor există posibilitatea dezvoltării mult mai riguroase decât precizia datelor care se utilizează și care provin din experiențe sau din formule aproximative. Modelul ridică de multe ori probleme interesante din punct de vedere strict matematic, dar lipsite de semnificație pentru procesul concret studiat. Orice model conține un anumit număr de parametri ce trebuie estimați pentru a compara predicțiile cu datele empirice. Este important ca parametrii modelelor să fie studiați în condiții apropiate de cele existente în natură sau în sistemele reale. Precizia cu care trebuie determinați parametrii depinde și de influența lor în model. Dacă un model conține parametri care nu pot fi estimați, el trebuie modificat astfel încât să devină verificabil.

O a *patra etapă* se referă la utilizarea modelelor obținute pentru progresul științific și tehnologic. Dincolo de simpla confirmare a modelului se pune problema utilizării pentru descoperirea unor aspecte încă necunoscute ale procesului studiat.

IV.2.1. Noțiuni generale

Experimentul (cercetarea experimentală) reprezintă o intervenție controlată în evoluția (funcționarea) unui sistem, având ca finalitate [16]:

- verificarea și adâncirea cunoștințelor privind acțiunea factorilor de influență (variabile de intrare) asupra funcțiilor de răspuns (variabile de ieșire) ale sistemului (experiment pasiv, de evaluare și atestare a unei stări de fapt);
- determinarea condițiilor optime de funcționare a unui sistem în raport cu criteriile și restricții impuse (experiment activ, de optimizare).

Cercetările realizate în acest domeniu au evidențiat utilitatea reprezentării experimentului ca sistem cibernetic (figura I.13).

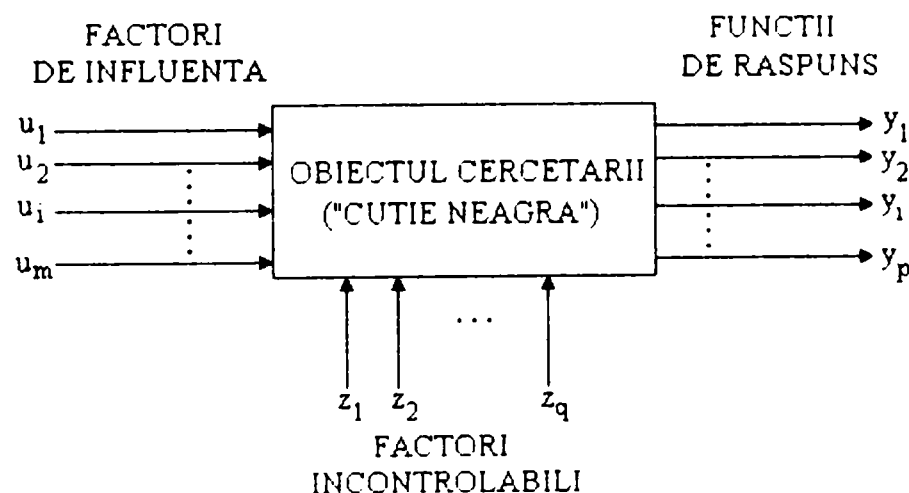


Figura I.13. Reprezentarea experimentului ca sistem cibernetic [16]

Obiectul cercetării integrează sistemul supus cercetării experimentale cu mulțimea mijloacelor de încercare (testare) și măsurare necesare evaluării stării, comportamentului și evoluției sistemului respectiv.

Funcțiile de răspuns definesc și evaluează cantitativ comportamentul și tendințele de evoluție ale sistemului ce se constituie obiect al cercetării, în condițiile date.

Pentru ca o mărime concretă (fizică) sau abstractă să poată fi acceptată ca funcție de răspuns, ea trebuie să satisfacă următoarele cerințe:

- să caracterizeze cuprinzător, multilateral, esența sau eficiența obiectului cercetării; dacă acestea se modifică în timp, trebuie modificate corespunzător

- și funcțiile de răspuns, în cadrul unei experimentări secvențiale;
- să poată fi exprimată cantitativ, prin asocierea unui număr pentru toate stările obiectului experimentării; mulțimea valorilor funcției de răspuns reprezintă domeniul său de definiție, care poate fi continuu sau discret, limitat sau nelimitat;
 - să aibe un caracter univoc;
 - să aibe o semnificație fizică clară, să fie cât mai simplă și mai ușor de calculat din punct de vedere matematic;
 - să poată fi determinată cu precizie cât mai mare, superioară erorii experimentului.

Factorii de influență (variabile independente) reprezintă modalități și mijloace de influențare a comportamentului obiectului cercetării, corespunzător obiectivelor urmărite prin experimentul efectuat.

Pentru ca o mulțime de mărimi fizice să poată fi acceptată ca factor de influență, trebuie satisfăcute următoarele cerințe:

- să fie independente, adică să poată fi comandate la orice nivel al domeniului de existență, independent de nivelele celorlalți factori din sistem;
- să fie compatibile, adică să permită realizarea oricărei combinații a nivelelor factorilor, în condițiile funcționării normale a obiectului cercetării;
- să fie controlabile, adică să poată fi măsurate, reglate și menținute la nivelele programate existente;
- să exercite o influență directă și univocă asupra stării și comportamentului obiectului cercetării.

Fiecare factor are un domeniu de existență determinat, care poate fi continuu sau discret. Întrucât la planificarea experimentării se operează cu nivele discrete ale factorilor, atunci când domeniile de existență ale acestora sunt continui, se vor selecta din acestea submulțimi de nivele discrete adecvate obiectivelor cercetării.

Prezintă o importanță hotărâtoare pentru realizarea obiectivelor cercetării luarea în considerare a tuturor factorilor care influențează comportarea obiectului cercetării. De regulă, atunci când numărul factorilor $k \geq 5$, din considerente de limitare rațională a volumului și costului experimentării, se recurge la selectarea preliminară a factorilor semnificativi pentru sistemul considerat.

Structura experimentului este definită prin numărul și condițiile de desfășurare a încercărilor necesare și suficiente pentru realizarea obiectivelor cercetării.

În elaborarea structurii unui experiment trebuie avute în vedere următoarele:

- în cadrul unei încercări, fiecare factor poate lua una și numai una din mulțimea valorilor discrete disponibile în domeniul său de existență;
- o mulțime determinată de nivele ale factorilor definește una din stările posibile ale obiectului cercetării și materializează posibilitatea efectuării unei încercări;
- mulțimea combinațiilor posibile ale nivelelor factorilor de influență determină mulțimea stărilor obiectului cercetării și deci volumul experimentării:

$$N = p^k \text{ încercări} \quad (I.113)$$

unde: k – numărul factorilor; p – numărul nivelelor de variație ale factorilor.

- realizarea obiectivelor cercetării în situația în care experimentul nu este controlabil în mod absolut (asupra obiectului cercetării acționează întotdeauna și factori incontrollabili, de exemplu: temperatura, presiunea și umiditatea mediului ambiant) și rezultatele sale nu sunt perfect reproductibile (există întotdeauna erori și incertitudini de măsurare), obligă adeseori la replicarea încercărilor, adică la repetarea acestora prin readucerea obiectului cercetării în condițiile inițiale;
- definirea completă a structurii unui experiment impune precizarea succesiunii de efectuare a încercărilor programate. În lipsa unor restricții ce țin de funcționarea și stabilitatea obiectului experimentării, este ideal ca această succesiune să fie aleatoare;
- pentru sistemele tehnice, la care numărul factorilor de influență și a nivelelor de variație este în mod natural mare, se pune problema stabilirii unei strategii a experimentării, care să permită minimizarea numărului de încercări și implicit a costurilor cercetării [15].

IV.2.2. Algoritmul cercetării experimentale

Algoritmul general al unei cercetări experimentale, având ca obiectiv identificarea unor sisteme complexe, slab organizate și difuze este reprezentat intuitiv în figura I.14.

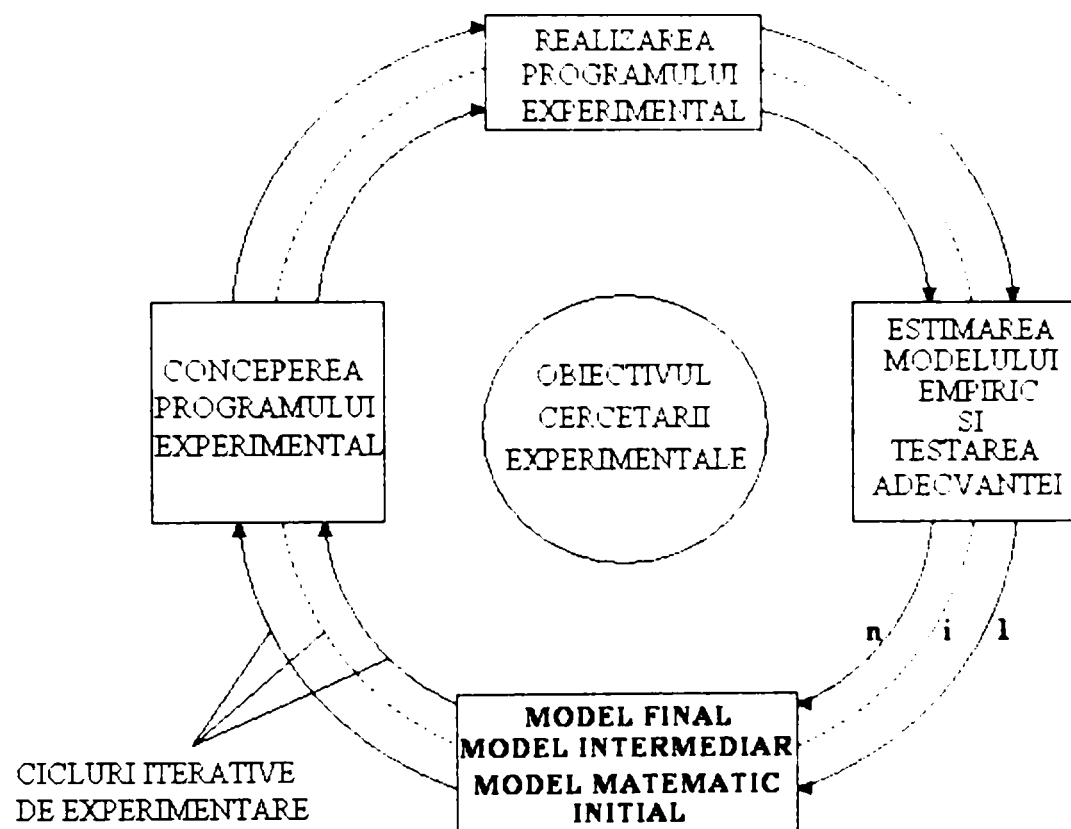


Figura I.14. Algoritmul general al unei cercetări experimentale [15]

Se remarcă existența unor cicluri complete de investigație, organizate iterativ și plasate simbolic pe o spirală convergentă spre obiectivele cercetării experimentale.

Fiecare ciclu în parte include 4 etape consecutive [15]:

- cunoașterea aprofundată a obiectului cercetării și adoptarea, pe această bază, a structurii modelului matematic inițial, care leagă funcțiile de răspuns de factorii de influență existenți;
- conceperea programului de experimentare, corespunzător numărului și nivelelor de variație ale factorilor de influență, precum și numărului de replici și randomizării necesare;
- realizarea efectivă a programului de experimentare asociat unui ciclu de experimentare dat;
- analiza statistică a rezultatelor experimentale obținute, finalizată prin estimarea coeficienților de regresie, testarea adecvantei și stabilirea

intervalului de încredere (preciziei) a modelului matematic adoptat inițial.

Inadecvența modelului matematic curent impune inițierea ciclului de investigație următor, în conceperea căruia se vor avea în vedere toate informațiile dobândite în ciclul anterior.

Pe măsura desfășurării cercetării experimentale, considerată în ansamblu, structura modelului matematic inițial și programul de experimentare pot fi supuse unor corecții de eliminare sau adăugare de factori de influență, de modificare a domeniilor de variație a factorilor, de introducere de noi funcții de răspuns.

IV.3. MODELE STATISTICE

Elaborarea experimentală a modelului matematic se impune fie când fenomenul sau procesul este insuficient cunoscut, fie când el este prea complex și se dorește un model mai simplu, bazat pe prelucrarea datelor experimentale [3,17]. Operația de determinare experimentală a modelului mai poartă și numele de **identificare**. Zadeh [18], definește identificarea ca fiind determinarea, pe baza unor seturi de valori ale mărimilor de intrare și a celor de ieșire, a încadrării unui sistem într-o clasă de sisteme față de care acesta este echivalent.

Elaborarea modelelor statistice se bazează pe corelarea statistică a datelor experimentale. Valabilitatea acestor modele este limitată de domeniul în care au fost modificate variabilele. Funcția de eroare depinde de mărimile de ieșire ale procesului și modelului (y și respectiv y_m):

$$E = E(y, y_m) \quad (1.114)$$

În general, etapele de desfășurare a identificării sunt următoarele:

- stabilirea structurii modelului;
- organizarea și realizarea experimentărilor pe instalația reală;
- interpretarea și prelucrarea rezultatelor;
- deducerea formei finale a ecuațiilor modelului și calculul coeficienților din ecuații (parametrii modelului);
- verificarea modelului.

În cazul în care cunoștințele disponibile despre proces nu permit stabilirea structurii modelului, această operație se face în cadrul etapei de deducere a modelului.

Informații cu privire la structură pot fi obținute prin examinarea unui model analitic al procesului. Întrucât obținerea datelor este afectată de erori, în modelul experimental este introdusă o anumită incertitudine, fapt ce îi conferă un caracter probabilistic.

În continuare se va aborda problematica modelării statistice în regim staționar recurgând la următoarele etape [3]:

1. *Inventarierea variabilelor.*
2. *Alegerea formei modelului.*
3. *Obținerea și testarea datelor.*
4. *Determinarea coeficienților modelului.*
5. *Testarea modelului.*

1. Inventarierea variabilelor

Întrucât variabilele ne semnificative se elimină de la sine în cadrul analizei de regresie, este recomandabilă o oarecare larghețe în stabilirea lor. Creșterea numărului de variabile face necesară, pentru același nivel de încredere în model, creșterea numărului de date experimentale. Cel mai sigur mod de a nu greși este examinarea unui model bazat pe ecuații de conservare (a unui model analitic).

2. Alegerea formei modelului

În cazul elaborării unui model matematic pentru regim staționar, forma de bază a modelului este cea a unui sistem de ecuații algebrice.

Obișnuit, stabilirea numărului de ecuații se face pe baza împărțirii variabilelor în dependente (de ieșire) și independente (de intrare). Această împărțire este adesea o chestiune de experiență și de bun simț tehnic. Împărțirea se poate face și pe baza unui model dedus analitic.

Dacă u_1, u_2, \dots, u_m sunt variabile independente (de intrare) și y_1, \dots, y_k sunt variabilele dependente (de ieșire), pentru forma relațiilor de tipul:

$$y_j = f_j(u_1, u_2, \dots, u_m); \quad j=1, \dots, k \quad (\text{I.115})$$

nu se pot indica reguli fixe (aceste relații constituie modelul matematic).

În cazul în care avem o singură variabilă independentă, reprezentarea grafică a datelor experimentale poate să ne sugereze o anumită formă a ecuației.

Stabilirea formei ecuațiilor se mai poate face și prin analiza dimensională. În mod arbitrar, se poate alege pentru exprimarea dependenței o formă polinomială:

$$y(u_1, u_2, \dots, u_m) = a_0 + a_1 \cdot u_1 + \dots + a_m \cdot u_m + a_{11} \cdot u_1^2 + a_{12} \cdot u_1 \cdot u_2 + \dots + a_{1m} \cdot u_1 \cdot u_m + \dots + a_{mm} \cdot u_m^2 + \dots \quad (I.116)$$

Alegerea unei forme de tipul ecuației (I.116) este justificată de faptul că, în principiu, ea corespunde unei dezvoltări în serie trunchiată (de exemplu serie Taylor) a dependenței reale $y(u_1, u_2, \dots, u_m)$.

Avantajul principal al formei (I.116) îl constituie liniaritatea în raport cu coeficienții modelului ($a_1, \dots, a_m, a_{11}, \dots, a_{1m}, \dots, a_{mm}$).

3. Obținerea și testarea datelor

Experimentele trebuie să se desfășoare astfel încât:

- numărul datelor experimentale să fie suficient de mare pentru a putea determina coeficienții modelului;
- experimentele să fie astfel distribuite încât să acopere în mod uniform domeniul de variație al variabilelor;
- precizia determinărilor să fie corespunzătoare cerințelor impuse modelului.

Testarea și interpretarea datelor experimentale poate include aspecte referitoare la testarea reproductibilității datelor, verificarea omogenității dispersiilor și a normalității distribuțiilor, respectarea ecuațiilor de conservare (bilanț de materiale, termic) în cadrul fiecărui experiment, reconcilierea datelor de operare, reconciliere ce poate implica corectarea datelor preluate din instalație minimizând erorile în raport cu clasa de precizie a sistemelor de măsurare și evaluarea valorilor mărimilor nemăsurate [18].

4. Determinarea coeficienților modelului

4.1. Estimatorul celor mai mici pătrate (metoda celor mai mici pătrate)

Aplicarea estimatorului celor mai mici pătrate impune variabilelor de intrare și celor de ieșire o serie de condiții (regim staționar, mărimile de intrare nu sunt variabile aleatoare și sunt reciproc independente, iar cele de ieșire sunt variabile aleatoare de repartiție normală și cu dispersie constantă) a căror îndeplinire trebuie testată. O utilizare corectă a metodei celor mai mici pătrate implică de asemenea o repartizare uniformă a valorilor variabilelor independente în domeniul lor de definiție și un număr însemnat de date experimentale.

a) Analiza de regresie cu o singură variabilă independentă – cazul dependenței liniare

Pentru un proces cu o intrare u și o ieșire y , informații preliminare (fie un model analitic, fie reprezentarea grafică a datelor experimentale) au dus la concluzia că dependența dintre y și u este liniară:

$$y = a_0 + a_1 \cdot u \quad (I.117)$$

Se presupune că măsurând concomitent intrarea și ieșirea s-a obținut următorul set de date: $(u_1, \hat{y}_1), \dots, (u_n, \hat{y}_n)$.

Conform metodei celor mai mici pătrate, suma pătratelor abaterii valorilor măsurate \hat{y}_i de la valorile y_i calculate pe baza relației (I.117) trebuie să fie minimă:

$$\begin{aligned} F(a_0, a_1) &= [\hat{y}_1 - (a_0 + a_1 \cdot u_1)]^2 + \dots + [\hat{y}_n - (a_0 + a_1 \cdot u_n)]^2 = \\ &= \sum_{i=1}^n [\hat{y}_i - (a_0 + a_1 \cdot u_i)]^2 = \min. \end{aligned} \quad (I.118)$$

Estimarea coeficienților se realizează punând condiția de minim pentru funcția F : derivatele parțiale în raport cu coeficienții a_0, a_1 se egalează cu zero.

$$\frac{\partial F(a_0, a_1)}{\partial (a_0)} = -2 \cdot \left[n \cdot a_0 + a_1 \cdot \sum_{i=1}^n u_i - \sum_{i=1}^n \hat{y}_i \right] = 0 \quad (1.119)$$

$$\frac{\partial F(a_0, a_1)}{\partial (a_1)} = -2 \cdot \left[a_0 \cdot \sum_{i=1}^n u_i + a_1 \cdot \sum_{i=1}^n u_i^2 - \sum_{i=1}^n u_i \cdot \hat{y}_i \right] = 0$$

Rezultă următorul sistem:

$$\begin{bmatrix} n & \sum u_i \\ \sum u_i & \sum u_i^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum \hat{y}_i \\ \sum u_i \cdot \hat{y}_i \end{bmatrix} \quad (1.120)$$

Prin rezolvarea relației (1.120) se obțin coeficienții a_0 și a_1 .

b) Analiza de regresie cu o singură variabilă independentă - cazul dependenței neliniare

Aici se pot întâlni două situații:

- dependența nu este liniară, dar este liniarizabilă.

Exemplu:

$$y = k \cdot e^{a \cdot u} \quad (1.121)$$

Prin logaritmare, relația (1.121) devine liniară, iar coeficienții se obțin prin rezolvarea sistemului (1.120), unde $a_0 = \ln(k)$, iar $a_1 = a$.

- dependența dintre y și u nu este liniarizabilă.

Exemplu:

$$y = a_0 + a_1 \cdot u + a_2 \cdot u^2 \quad (1.122)$$

Pentru calculul coeficienților modelului se poate aplica tot metoda celor mai mici pătrate:

$$F(a_0, a_1, a_2) = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 = \sum_{i=1}^n \left[\hat{y}_i - (a_0 + a_1 \cdot u_i + a_2 \cdot u_i^2) \right]^2 = \min. \quad (1.123)$$

Egalând cu zero derivatele parțiale în raport cu coeficienții a_0 , a_1 și a_2 după aranjarea termenilor, se obține următorul sistem (scris matricial):

$$\begin{bmatrix} n & \sum u_i & \sum u_i^2 \\ \sum u_i & \sum u_i^2 & \sum u_i^3 \\ \sum u_i^2 & \sum u_i^3 & \sum u_i^4 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum \hat{y}_i \\ \sum u_i \cdot \hat{y}_i \\ \sum u_i^2 \cdot \hat{y}_i \end{bmatrix} \quad (I.124)$$

a cărui rezolvare conduce la obținerea coeficienților modelului a_0 , a_1 și a_2 .

c) Analiza de regresie multiplă

Cazul cel mai general al modelării statice este cazul procesului cu mai multe intrări u_i , u_m și o singură ieșire y . Problema determinării modelului pentru procesele cu mai multe intrări și mai multe ieșiri se reduce la acest caz (fiecare ieșire se exprimă în funcție de mărimile de intrare).

Dacă:

$$y = a_0 + a_1 \cdot u_1 + \dots + a_m \cdot u_m \quad (I.125)$$

este forma modelului matematic (o ieșire și m intrări), determinarea coeficienților a_0, \dots, a_m se efectuează minimizând suma abaterilor pătratice ale valorilor măsurate ale ieșirii \hat{y}_i față de cele calculate pe baza relației (I.125).

$$F(a_0, \dots, a_m) = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 = \min. \quad (I.126)$$

Dacă U este matricea valorilor măsurate ale variabilelor de intrare și Y este vectorul valorilor măsurate ale variabilei de ieșire:

$$U = \begin{bmatrix} 1 & u_{11} & u_{21} & \dots & u_{m1} \\ 1 & u_{12} & u_{22} & \dots & u_{m2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & u_{1n} & u_{2n} & \dots & u_{mn} \end{bmatrix}; \quad Y = \begin{bmatrix} \hat{y}_1 \\ \hat{y}_2 \\ \dots \\ \hat{y}_n \end{bmatrix} \quad (I.127)$$

atunci vectorul parametrilor modelului se calculează pe baza relației:

$$A = (U^T \cdot U)^{-1} \cdot U^T \cdot Y \quad (I.128)$$

O utilizare corectă a estimatorului celor mai mici pătrate implică o repartizare uniformă a valorilor variabilelor independente în domeniul lor de definiție și un număr însemnat de date experimentale.

În cazul în care structura modelului este neliniară în raport cu parametrii, punând din nou condiția de minim a sumei abaterilor pătratice ale valorilor măsurate față de cele calculate pe baza ecuației de regresie, se obține un sistem de ecuații algebrice neliniare. Rezolvarea unor astfel de sisteme este posibilă numeric utilizând tehnici specifice [19,20]: algoritmul Newton-Raphson, algoritmul Broyden, etc.

4.2. Estimatorul celor mai mici pătrate generalizate. Alți estimatori

Între premisele care stau la baza estimatorului celor mai mici pătrate este și aceea că dispersia σ^2 este constantă (eroarea în determinarea variabilei dependente y nu depinde de valoarea ei absolută).

Dacă dispersia lui y depinde de valoarea sa absolută, pentru a lua în considerare acest lucru, se poate introduce o mărime w care să cuantifice „importanța” punctelor luate în calcul. Cu cât dispersia măsurătorii este mai mare, cu atât „importanța” sa trebuie să fie mai mică. Pentru calculul parametrilor modelului, în cazul unui sistem liniar monovariabil, trebuie minimizată funcția:

$$F(a_0, a_1) = \sum_{i=1}^n [\hat{y}_i - (a_0 + a_1 \cdot u_i)]^2 \cdot w_i = \min. \quad (I.129)$$

Se ajunge astfel la estimatorul cel mai mici pătrate generalizate. În cazul regresiei multiple, valoarea parametrilor modelului se obține din următoarea ecuație matriceală (W este matricea „importanțelor”):

$$A = [U^T \cdot W \cdot U]^{-1} \cdot U^T \cdot W \cdot Y \quad (I.130)$$

Estimatorul celor mai mici pătrate recursiv este un estimator secvențial: vectorul parametrilor modelului se obține ca o combinație liniară între estimația anterioară și un termen de corecție care depinde de eroarea dintre ultima măsurătoare și valoarea estimată a acesteia (se pornește fie cu un set de valori de start, fie primele seturi de date sunt utilizate pentru a obține vectorul start – de exemplu cu ajutorul estimatorului celor mai mici pătrate generalizate – după care estimarea decurge secvențial) [19,20].

Alți estimatori, cum ar fi cel al verosimilității maxime și Bayes, impun definirea densității de probabilitate a lui y condiționată de parametrii modelului și respectiv densitatea de probabilitate a parametrilor înșiși.

5. Testarea modelului

După calcularea parametrilor modelului, este necesar să se efectueze o comparație între prezicerile modelului și datele furnizate de procesul real.

Adecvanța globală a modelului reprezintă capacitatea modelului identificat (cu structură precizată și parametri identificați) de a reprezenta datele experimentale cu o suficientă precizie în raport cu precizia (eroarea) experimentală.

Dacă modelul este adecvat, el poate fi acceptat cu condiția să nu poată fi simplificat, de pildă prin eliminarea unor termeni sau variabile (este necesară testarea semnificației coeficienților).

Drept indicatori ai adecvănței modelului se pot folosi:

a) Testul F (Fischer)

Testul Fischer se utilizează pentru modele matematice cu o singură variabilă dependentă (y) și mai multe independente (x), dacă eroarea experimentală σ^2 (considerată constantă) este necunoscută dar evaluabilă din n_e experiențe replicate:

$$\sigma^2 \approx E(s_e^2); \quad s_e^2 = \frac{\sum_i^{n_e} (y_i - \bar{y})^2}{n_e - 1} \quad (1.131)$$

unde: E reprezintă media variabilei repartizate statistic.

b) *Dispersia de adecvanță* σ^2 :

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{i\text{calc}})^2}{n-1} \quad (1.132)$$

c) *Deviația standard (deviația medie pătratică)* :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{i\text{calc}})^2}{n-1}} \quad (1.133)$$

d) *Indicatorul preciziei modelului, R^2* :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i\text{calc}} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2} \quad (1.134)$$

e) *Coeficientul de corelare multiplă*

Coeficientul de corelare multiplă reprezintă o măsură a capacității „globale” a modelului de a reprezenta datele experimentale, chiar dacă pe porțiuni modelul este mai puțin adecvat.

Coeficientul de corelare multiplă trebuie să fie mai mare de 90%, fiind recomandabilă utilizarea numai împreună cu alte teste de adecvanță pentru model și calitatea estimatului:

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{i\text{calc}})^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}} \quad (1.135)$$

unde: n – numărul de seturi de date,

y – variabila dependentă,

$y_{i\text{calc}}$ – valoarea rezultată pentru y pe baza ecuației de regresie,

\hat{y}_i - valoarea experimentală,

\bar{y} - valoarea medie.

Dacă modelul nu este adecvat, se pot lua următoarele decizii:

- care nu implică schimbarea formei modelului (completarea datelor experimentale, modificarea intervalului de variație al factorilor, etc.);
- care implică schimbarea formei modelului și reluări ale determinărilor experimentale.

IV.4. MĂSURAREA pH-ULUI ÎN SOLVENȚI NEAPOȘI ȘI MICȘTI: PREDICȚII DE PH(PS – standard primar)

În 1997, Mussini ș.a. [21] prezintă într-unul dintre articolele lor valorile de pH(PS) recomandate pentru cazul soluției tampon a sării de potasiu a acidului ftalic 0.05m în amestecuri de solvenți apoși-organici. Drept cosolvenți în amestecuri au fost studiați: metanolul [22], etanolul [21,23], 2-propanolul [22,24], 1,2-etandiol [21,25], metilglicol [21,26], acetonitril [27], 1,4-dioxan [28], oxid sulfuric de dimetil [29].

Deși setul de valori recomandate acoperă o plajă foarte mare de amestecuri de solvenți apoși-organici, totuși acesta nu este complet. Această constatare a condus la necesitatea dezvoltării de ecuații predictive care să genereze valori fiabile de pH(PS), în special pentru acele amestecuri de solvent pentru care nu au fost încă realizate determinări experimentale.

Printre cei 8 cosolvenți studiați până acum [21], alcoolii constituie o grupă omogenă și reprezentativă deoarece conțin variate molecule funcționale ce prezintă proprietăți fizico-chimice diferite. Drept urmare ecuațiile predictive elaborate până în momentul de față au fost limitate la amestecurile alcool-apă.

Din multitudinea de proprietăți fizico-chimice, drept variabile semnificative pentru procedura de analiză multiregresională au fost alese următoarele:

- permitivitatea relativă, ϵ [30-33];
- constanta de autoprotoliză, pK_{ap} [34] a alcoolului pur la 298.15 K;
- temperatura amestecului;
- fracția molară de alcool, x .

Aplicând procedura de analiză multiregresională s-a obținut următoarea ecuație predictivă, valabilă la temperatura de 298.15 K [35]:

$$pH(PS) = 4.005 + 21.62 \cdot x - 8.6 \cdot x^3 + 31.5 \cdot x^2 - 0.807 \cdot \varepsilon \cdot x + 0.01029 \cdot \varepsilon^2 \cdot x - 1.56 \cdot K_{ap} \cdot x^2 \quad (I.136)$$

Această ecuație a fost obținută forțând termenul liber al ecuației să coincidă cu pH(PS) în apă la 298.15 K.

Ecuația (I.136) prezintă o eroare medie pătratică egală cu 0.035 și furnizează valori ale pH(PS) care diferă de valorile recomandate de către Mussini ș.a. [21] cu mai puțin de 0.1 pH.

Ecuația (I.136) a fost verificată după următoarea procedură: pe rând s-a îndepărtat câte un cosolvent din setul de date; s-au reoptimizat coeficienții de regresie; s-au redeterminat diferențele ΔpH dintre valorile calculate și cele experimentale ale pH(PS). O atenție specială s-a acordat diferențelor prezise pentru fiecare solvent omis, deoarece acestea pot constitui o măsură a fiabilității datelor estimate.

Prin extinderea modelului la intervalul de temperatură 263 – 318 K, s-a obținut o variantă cu 7 termeni ai ecuației (I.136) [35]:

$$pH(PS) = 4.005 + 22.17 \cdot x - 9.19 \cdot x^3 + 32.26 \cdot x^2 - 0.821 \cdot \varepsilon \cdot x + 0.01049 \cdot \varepsilon^2 \cdot x - 1.590 \cdot K_{ap} \cdot x^2 - 0.75 \cdot u_1 \cdot x^1 \quad (I.137)$$

$$\text{unde: } u_1 = \frac{z}{1+z}, \quad z = \frac{T-\theta}{\theta}, \quad \theta = 298,15 \text{ K}.$$

Această ecuație furnizează, de asemenea, valori cu precizii similare celor obținute pentru ecuația (I.136). Cea mai mare diferență (0.15-0.2 ΔpH) s-a obținut pentru metanol corespunzător unei fracții molare de ≈ 0.75 (fracție masică = 0.842).

În această lucrare se vor prezenta ecuațiile predictive obținute pe baza determinărilor experimentale realizate pentru amestecuri Glicerină + Apă, N-Metilacetamidă + Apă la diverse fracții de masă și N-Metilacetamidă pură.

IV.5. BIBLIOGRAFIE

- [1] Delia Perju, T.Todinca, „*Automatizarea proceselor chimice*”, Centrul de multiplicare, vol.2, Timisoara (1995)
- [2] Delia Perju, M.Geantă, M.Şuta, Carmen Rusnac, „*Automatizarea proceselor chimice*”, Mirton, vol.2, Timisoara (1998)
- [3] T.Todinca, M.Geantă, „*Modelarea si simularea proceselor chimice. Aplicatii in MATLAB*”, Politehnica, Timişoara (1999)
- [4] Delia Perju, M.Şuta, T.Todinca, Carmen Rusnac, „*Echipamente de automatizare pneumatice de joasa presiune. Aplicatii*”, Politehnica, Timisoara (2001)
- [5] Delia Perju, M.Şuta, Carmen Rusnac, „*Echipamente de automatizare pneumatice de joasa presiune*”, Politehnica, Timisoara (2003)
- [6] O.Muntean, A.Woinaroschy, G.Bozga, „*Aplicatii la calculul reactoarelor chimice*”, Tehnica, Bucuresti (1984)
- [7] B.W.Bequette, „*Process Dynamics. Modeling, Analysis and Simulation*”, Prentice Hall PTR, New Jersey (1998)
- [8] G.Bozga, O.Muntean, „*Reactoare chimice*”, Tehnică, vol.1, Bucuresti (2000)
- [9] A.Imre Lucaci, P.S.Agachi, „*Optimizarea proceselor din industria chimica*”, Tehnică, Bucuresti (2002)
- [10] G.A.Brusturean, D.Perju, J.Carre, **D.Dumitrel**, „*Experimental determination of the hydrodynamic model of a pilot reactor for the study of the soil vapour extraction*”, *Chem.Bull. "Politehnica" Univ. Timişoara*, 49(63), 144 (2004)
- [11] G.A.Brusturean, D.Perju, J.Carre, D.Silaghi-Perju, **D.Dumitrel**, „*Modelarea statistică a influenţei timpului de staţionare al poluanţilor în sol asupra procesului de depoluare prin ventilare a unui sol poluat cu compuşi organici volatili*”, *Revista de Chimie*, 57(3), 312 (2006)
- [12] D.Perju, M.Şuta, **D.Dumitrel**, C.Tănasie, „*The use of analogue-digital systems for measuring the specific parameters of pH control systems*”, *Proceedings of the 4th International Conference of PHD Students. University of Miskolc, Engineering Sciences 1*, 359 (2003)

- [13] D.Perju, M.Şuta, A.Căta, G.A.Brusturean, *Proceedings of the 4th International Conference of PHD Students. University of Miskolc*, 413 (2003)
- [14] D.Perju, M.Şuta, C.Rusnac, G.A.Brusturean, *Revista de Chimie*, 54(3), 250 (2003)
- [15] A.Nichici, E.Cicală, R.Mee, „*Prelucrarea datelor experimentale. Curs si aplicatii*”, Centrul de multiplicare, Timisoara (1996)
- [16] O.Iordache, Gh.Maria, S.Corbu, „*Modelarea statistică și estimarea parametrilor proceselor chimice*”, Editura Academiei Române, București (1991)
- [17] M.Titu, C.Oprean, E. Cicala, „*Statistica tehnica si control statistic*”, UniIV. “Lucian Blaga”, Sibiu (2001)
- [18] L.A.Zadeh, C.A.Desoer, „*Linear system theory*”, McGraw-Hill, New York; San Francisco; Toronto (1963)
- [19] S.Kilyeni, „*Metode numerice. Algoritme. Programe de calcul. Aplicatii in energetica*”, Ed. Orizonturi Universitare, ediția a 3-a, Timisoara (2004)
- [20] G.J.Borse, „*Numerical Methods with MATLAB®*”, PWS Publishing Company, Boston (1997)
- [21] P.R.Mussini, T.Mussini, S.Rondinini, *Pure Appl.Chem.*, 69, 1007 (1997)
- [22] T.Mussini, A.K.Covington, F.Dal Pozzo, S.Rondinini, Zi-Ya Zou, *Electrochim. Acta*, 28, 1593 (1983)
- [23] P.Longhi, P.R.Mussini, T.Mussini, S.Rondinini, *J. Chem. Eng. Data*, 34, 64 (1989)
- [24] S.Rondinini, P.Longhi, P.R.Mussini, A. Nese, M. Pozzi, G. Tiella, *Anal. Chim. Acta*, 207, 211 (1988)
- [25] T.Mussini, P.Longhi, I. Marcolungo, P.R.Mussini, S.Rondinini, *Fresenius's Zeit. Analyt. Chemie*, 339, 608 (1991)
- [26] F.Arrigoni, P.R.Mussini, T.Mussini, S.Rondinini, *J. Solut. Chem.*, 24, 1267 (1995)
- [27] S.Rondinini, A. Nese, *Electrochim. Acta*, 32, 1499 (1987)
- [28] T.Mussini, A.K.Covington, M. Cicognini, P.Longhi, S.Rondinini, *Anal. Chim. Acta*, 162, 103 (1984)
- [29] M.J.Taylor, *J. Chem. Eng. Data*, 24, 230 (1970)
- [30] Y. Marcus, S. Glikberg, *Pure Appl. Chem.*, 57, 855 (1985)

- [31] Y. Marcus, *Pure Appl. Chem.*, 57, 860 (1985)
- [32] Y. Marcus, *Pure Appl. Chem.*, 58, 1411 (1986)
- [33] Y. Marcus, *Pure Appl. Chem.*, 62, 139 (1990)
- [34] S.Rondinini, P.Longhi, P.R.Mussini, T.Mussini, *Pure Appl. Chem.*, 59, 1693 (1987)
- [35] S.Rondinini, P.R.Mussini, T.Mussini, A. Vertova, *Pure Appl. Chem.*, 70, 1419 (1998)
- [36] G.A. Brusturean, T. Todinca, D. Perju, J. Carré, **D. Dumitrel**, "*Mathematical modelling of soil venting depollution process*", 10th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, Barcelona, Spain, 15-18 November 2005.

PARTEA II

MATERIALE ȘI METODE EXPERIMENTALE

I

PREZENTAREA COMPUȘILOR CHIMICI UTILIZAȚI

Proprietățile fizico-chimice ale compușilor organici utilizați ca solvenți precum și a soluțiilor tampon [1,2] din această lucrare sunt prezentate în subcapitolele următoare.

I.1. PREZENTAREA COMPUȘILOR ORGANICI UTILIZAȚI CA SOLVENȚI

Drept solvenți s-au utilizat Glicerina și N-Metilacetamida datorită frecvenței lor întrebuințări în domeniul biomedical.

I.1.1. Glicerina (GLY)

N° CAS : 56-81-5

Formula chimică : C₃H₈O₃

Denumire nomenclatură IUPAC : 1,2,3-propantriol

Alte denumiri: Glicerină, Propantriol, Glicerol

Furnizor: RPE CARLO ERBA 99.5% FLUKA 99.5%

Tabelul II.1. Parametrii fizico-chimici ai Glicerinei (GLY) [1,2]

Parametrii	Valori
Stare de agregare	lichid
Masa moleculară, [g mol ⁻¹]	92.11
Temperatura de fierbere, [°C]	290
Temperatura de topire, [°C]	18.18
Densitatea la 25°C, [g cm ⁻³]	1.2559
Indice de refracție la 20°C	1.4746
Presiunea de vapori saturați la 25°C, [Pa]	0.3333
Căldura specifică la 15°C, [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	133.74
Solubilitate în apă	completă
Coeficientul de partiție n-octanol/apă (log ₁₀ K _{OW})	-1.76
Conductivitatea termică la 30°C, [W m ⁻¹ K ⁻¹]	0.2920

Principala utilizare a glicerinei este în industria farmaceutică, ca hidratant în vederea îmbunătățirii proprietăților lubrifiante a produselor medicale. Pentru aceeași proprietate, glicerina este utilizată și în cosmetică, în procesele de producere a cremelor hidratante, gelurilor de duș, șampoanelor și săpunurilor. Printre alte domenii de utilizare putem aminti: industria alimentară, textilă, celulozei, etc.

1.1.2. N-Metilacetamidă (NMA)

N° CAS : 79-16-3

Formula chimică: C_3H_7NO



Nomeclatură IUPAC: N-Metilacetamidă

Alte denumiri: Monometilacetamidă, Acetilmetilamină

Furnizor: Aldrich ACS Primary Std. 99.95-100.05%

Tabelul II.2. Parametrii fizico-chimici ai N-Metilacetamidei (NMA) [1,2]

Parametrii	Valori
Stare de agregare	solid
Masa moleculară, [g mol ⁻¹]	73.1
Temperatura de fierbere, [°C]	205
Temperatura de topire, [°C]	28
Densitatea la 25°C, [g cm ⁻³]	0.9571
Indice de refracție la 65°C	1.4253
Presiunea de vapori saturați la 25°C, [Pa]	21.71
Căldura specifică la 20°C, [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	133
Solubilitate în apă	completă
Coeficientul de partiție n-octanol/apă (log ₁₀ K _{OW})	-1.05
Conductivitatea termică la 30°C, [W m ⁻¹ K ⁻¹]	0.1659

N-Metilacetamida este utilizată ca solvent în sintezele organice și în medicină.

I.2. PREZENTAREA SUBSTANȚELOR UTILIZATE CA SOLUȚII TAMPON STANDARD

I.2.1. Substanțe utilizate ca soluții tampon standard primare

A. HIDROGEN-ORTO-FTALAT DE POTASIU (FTALAT ACID DE POTASIU) [3]

Formula chimică: **$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$**

Denumire utilizată în lucrare: **FTALAT**

Furnizor: Aldrich ACS Primary Std. 99.95-100.05%

Molalitate [mol Kg^{-1}] = 0.05

Masa moleculară [g mol^{-1}] = 204.44

Densitatea [g dm^{-3}] = 1.0017

Concentrația la 20 °C [mol dm^{-3}] = 0.04958

Diluția $\Delta\text{pH}_{1,2}$ = 0.024

Valoare tampon β [$\text{mol OH}^{-} \text{dm}^{-3}$] = 0.034

Coeficientul de temperatură (pentru pH) [K^{-1}] = - 0.022

B. ORTOFOSFAT ACID DE SODIUM + ORTOFOSFAT MONOPOTASIC [3]

Formula chimică: **$0.025\text{m Na}_2\text{HPO}_4 + 0.025\text{m KH}_2\text{PO}_4$**

Denumire utilizată în lucrare: **FOSFAT ECHIMOLAL**

Furnizor: Merck 99.99% / cfr. NIST

Molalitate [mol Kg^{-1}] = 0.025 Na_2HPO_4 ; 0.025 KH_2PO_4

Masa moleculară [g mol^{-1}] = 141.958 Na_2HPO_4 ; 136.085 KH_2PO_4

Densitatea [g dm^{-3}] = 1.0038

Concentrația la 20 °C [mol dm^{-3}] = 0.02492

Diluția $\Delta\text{pH}_{1,2}$ = 0.080

Valoare tampon β [$\text{mol OH}^{-} \text{dm}^{-3}$] = 0.029

Coeficientul de temperatură (pentru pH) [K^{-1}] = - 0.0028

C. BICARBONAT DE SODIU (CARBONAT ACID DE SODIU) + CARBONAT DISODIC (SAREA SOLVAY) [3]

Formula chimică: $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

Denumire utilizată în lucrare: **CARBONAT**

Furnizor: Fluka BioChem > 99.5%

Molalitate [mol Kg^{-1}] = 0.025 NaHCO_3 ; 0.025 Na_2CO_3

Masa moleculară [g mol^{-1}] = 84.01 NaHCO_3 ; 105.99 Na_2CO_3

Densitatea [g dm^{-3}] = 1.0013

Concentrația la 20 °C [mol dm^{-3}] = 0.02492

Diluția $\Delta\text{pH}_{1,2}$ = 0.079

Valoare tampon β [$\text{mol OH}^{-} \text{dm}^{-3}$] = 0.029

Coefficientul de temperatură (pentru pH) [K^{-1}] = - 0.0096

I.2.1. Substanțe utilizate ca soluții tampon standard secundare

A. TETRAOXALAT DE POTASIU DIHIDRATAT [3]

Formula chimică: $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Denumire utilizată în lucrare: **TETRAOXALAT**

Furnizor: Fluka BioChem > 99.5

Molalitate [mol Kg^{-1}] = 0.05

Masa moleculară [g mol^{-1}] = 254.191

Densitatea [g dm^{-3}] = 1.0032

Concentrația la 20 °C [mol dm^{-3}] = 0.04965

Diluția $\Delta\text{pH}_{1,2}$ = 0.186

Valoare tampon β [$\text{mol OH}^{-} \text{dm}^{-3}$] = 0.070

Coefficientul de temperatură (pentru pH) [K^{-1}] = 0.001

B. ORTOFOSFAT ACID DE SODIUM + ORTOFOSFAT MONOPOTASIC [3]

Formula chimică: **0.03043m Na₂HPO₄ + 0.00869m KH₂PO₄**

Denumire utilizată în lucrare: **FOSFAT**

Furnizor: Merck 99.99% / cfr. NIST

Molalitate [mol Kg⁻¹] = 0.03043 Na₂HPO₄; 0.00869 KH₂PO₄

Masa moleculară [g mol⁻¹] = 141.959 Na₂HPO₄; 136.085 KH₂PO₄

Densitatea [g dm⁻³] = 1.0020

Concentrația la 20 °C [mol dm⁻³] = 0.08665

Diluția ΔpH_{1,2} = 0.07

Valoare tampon β [mol OH⁻ dm⁻³] = 0.016

Coeficientul de temperatură (pentru pH) [K⁻¹] = - 0.0028

C. TARTRAT ACID DE POTASIU [3]

Formula chimică: **KHC₄H₄O₆**

Denumire utilizată în lucrare: **TARTRAT**

Furnizor: Fluka BioChem > 99.5%

Molalitate [mol Kg⁻¹] = 0.0341

Masa moleculară [g mol⁻¹] = 188.18

Densitatea [g dm⁻³] = 1.0036

Concentrația la 20 °C [mol dm⁻³] = 0.034

Diluția ΔpH_{1,2} = 0.049

Valoare tampon β [mol OH⁻ dm⁻³] = 0.027

Coeficientul de temperatură (pentru pH) [K⁻¹] = - 0.0014

I.3. PREPARAREA SOLUȚIILOR ÎN VEDEREA UTILIZĂRII

Toți solvenții, electroliții, substanțele și gazele utilizate în această lucrare sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul II.3. Solvenții, electroliții, substanțele și gazele utilizate

Substanță chimică	Furnizor
Glicerină ($C_3O_3H_8$)	RPE CARLO ERBA
N-Metilacetamidă (C_3H_7NO)	ALDRICH 99.99%
Ftalat ($KHC_8H_4O_4$)	MERCK - DKD - Lotto A848865
Fosfat echimolal ($0.025m Na_2HPO_4 + 0.025m KH_2PO_4$)	Merck 99.99% cfr. NIST
Carbonat ($NaHCO_3 + Na_2CO_3$)	Fluka BioChem > 99.5%
Tetraoxalat ($KH_3C_4O_8 \cdot 2H_2O$)	Fluka BioChem > 99.5%
Fosfat ($0.03043m Na_2HPO_4 + 0.00869m KH_2PO_4$)	Merck 99.99% cfr. NIST
Tartrat ($KHC_4H_4O_6$)	Fluka BioChem > 99.5%
KCl	> 99.5% FLUKA
NH_4Cl	> 99.5% FLUKA
Azot (N_2)	99.999% SIAD
Hidrogen (H_2)	99.9995 %vol SIAD tranzistor
Silicagel	MERCK

Soluțiile pentru determinarea standardelor primare pH_{PS} și secundare pH_{SS} în solvenții studiați la diverse temperaturi sunt preparate plecând de la o soluție "mamă" de tampon după cum urmează:

- **ftalat** 0.05 m $KHC_8H_4O_4$ (ftalat acid de potasiu) cântărit la balanța analitică (cu precizie de zecime de miligram) după o uscare prealabilă în etuvă la 110-130°C timp de 2 ore urmată de o răcire într-un exicator cu silicagel. După cântărire acesta se dizolvă în solventul ales.
- **fosfat echimolal** 0.025m $Na_2HPO_4 + 0.025m KH_2PO_4$ (ortofosfat acid de sodiu + ortofosfat monopotasic) cântărit la balanța analitică (cu precizie de zecime de miligram) după o uscare prealabilă în etuvă la 110°C timp de 24 de ore urmată de o răcire într-un exicator cu silicagel. După cântărire acesta se dizolvă în solventul ales.

- **carbonat** 0.025m NaHCO_3 + 0.025m Na_2CO_3 (bicarbonat de sodiu + carbonat disodic) cântărit la balanța analitică (cu precizie de zecime de miligram) după o uscare prealabilă în etuvă la 250°C (Na_2CO_3) respectiv 50°C (NaHCO_3) timp de 24 de ore urmată de o răcire într-un exicator cu silicagel. După cântărire acesta se dizolvă în solventul ales.
- **tetraoxalat** 0.05 m $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tetraoxalat de potasiu dihidratat) cântărit la balanța analitică (cu precizie de zecime de miligram) după o uscare prealabilă în etuvă la 50°C timp de 24 de ore urmată de o răcire într-un exicator cu silicagel. După cântărire acesta se dizolvă în solventul ales.
- **fosfat** 0.03043m Na_2HPO_4 + 0.00869m KH_2PO_4 (ortofosfat acid de sodiu + ortofosfat monopotasic) cântărit la balanța analitică (cu precizie de zecime de miligram) după o uscare prealabilă a celor doi carbonați în etuvă la 110°C timp de 24 de ore urmată de o răcire într-un exicator cu silicagel. După cântărire acesta se dizolvă în solventul ales.

În cazul soluției tampon **tartrat** 0.01 m $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (tartrat acid de potasiu), prepararea acesteia se face în aceeași zi în care se efectuează determinările deoarece acest tampon este susceptibil de precipitare. Cântărirea se face cu ajutorul balanței analitice (cu precizie de zecime de miligram) urmată de dizolvarea în solventul ales.

În cazul solventilor micști, tamponul se dizolvă în amestecul format din apă distilată și deionizată (instalație milliQ-MILLIPORE) și solvent, cântărite la o balanță tehnică (cu precizie de sutime de gram).

Soluțiile de diverse molalități (ale KCl) sunt preparate prin cântărirea la balanța tehnică a soluției “mamă” și la balanța analitică a sării de potasiu (KCl) care în prealabil este uscată în etuvă la 110°C timp de 24 de ore și răcită în exicatorul cu silicagel. În cazul punții de sare clorură de amoniu (NH_4Cl), uscarea se face la 50°C timp de 24 de ore.

Pentru o mai bună și mai rapidă omogenizare a soluției de lucru, se folosește un agitator magnetic.

II

DESCRIEREA INSTALAȚIILOR EXPERIMENTALE

II.1. INSTALAȚIA EXPERIMENTALĂ PENTRU OBTINEREA STANDARDELOR PRIMARE

În conformitate cu normele internaționale IUPAC [4] și UNI-UNICHIM [4] pentru determinarea standardelor pH-metrice primare se utilizează celula galvanică tip „celula Harned”, a cărei configurație este:



Din punct de vedere experimental, celula (II.1) [5.6] a fost amplasată într-un montaj realizat în întregime din sticlă (figura II.1 – vedere globală din față, figura II.2 – vedere globală din lateral, figura II.3 - detaliu asupra compartimentelor electrozilor, figura II.4 – celula de lucru amplasată într-o baie termostată apă-glicol, împreună cu circuitele de gaz și cablurile de măsură) Celula a cuprins:

- compartimentele electrodului, care conțin (de la dreapta la stânga, figura II.3) electrodul de hidrogen și doi electrozi de argint/clorură de argint (Ag/AgCl), notați cu El_{H} , $\text{El}_{\text{Ag(1)}}$ și respectiv $\text{El}_{\text{Ag(2)}}$. Deși celula este una reversibilă (*adică* ea nu conține potențiale de joncțiune), un robinet de închidere (umezit cu soluția de lucru pentru a asigura o continuitate electrică) este inserat între compartimentul pentru electrodul de hidrogen și cel pentru electrodul de argint/clorură de argint cu scopul de a preveni difuzia hidrogenului spre electrozii de clorură de argint, ceea ce ar putea duce la potențiale mixte;
- un dispozitiv SC pentru păstrarea soluției, dezoxidare și alimentare: soluția de lucru a fost dezoxidată prin barbotare prelungită de azot (20 minute) și apoi împinsă (prin intermediul unei combinații adecvate de presiuni și depresiuni folosind diverse robinete de închidere plasate în circuit) în celula de măsurare. Între timp, aceasta a fost menținută deaerată prin trecerea unui flux continuu de azot. Celula trebuie, de obicei, umplută și golită de două ori înainte de umplerea finală;

- o serie de cinci presaturatoare de hidrogen, ușor de observat în figurile II.1 și II.2, care asigură o saturare suficientă și constantă a gazului cu vaporii solventului de lucru. De obicei, primele patru presaturatoare sunt umplute cu solvent în timp ce se montează celula, iar cel de-al cincilea (PR) este umplut cu partea de soluție folosită la cele două spălări preliminare.

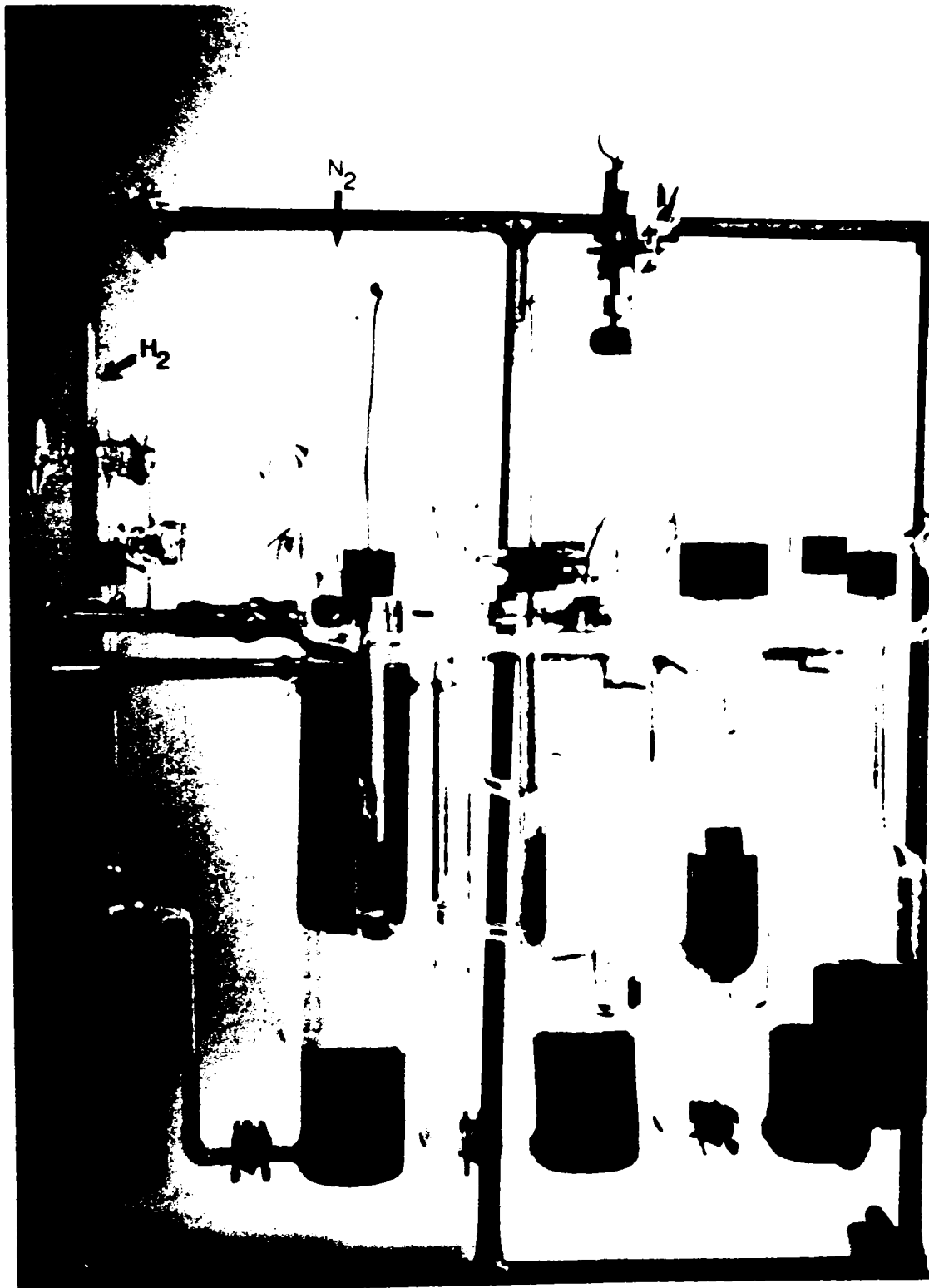


Figura II.1. Vedere globală din față a celulei fundamentale hidrogen/clorură de argint

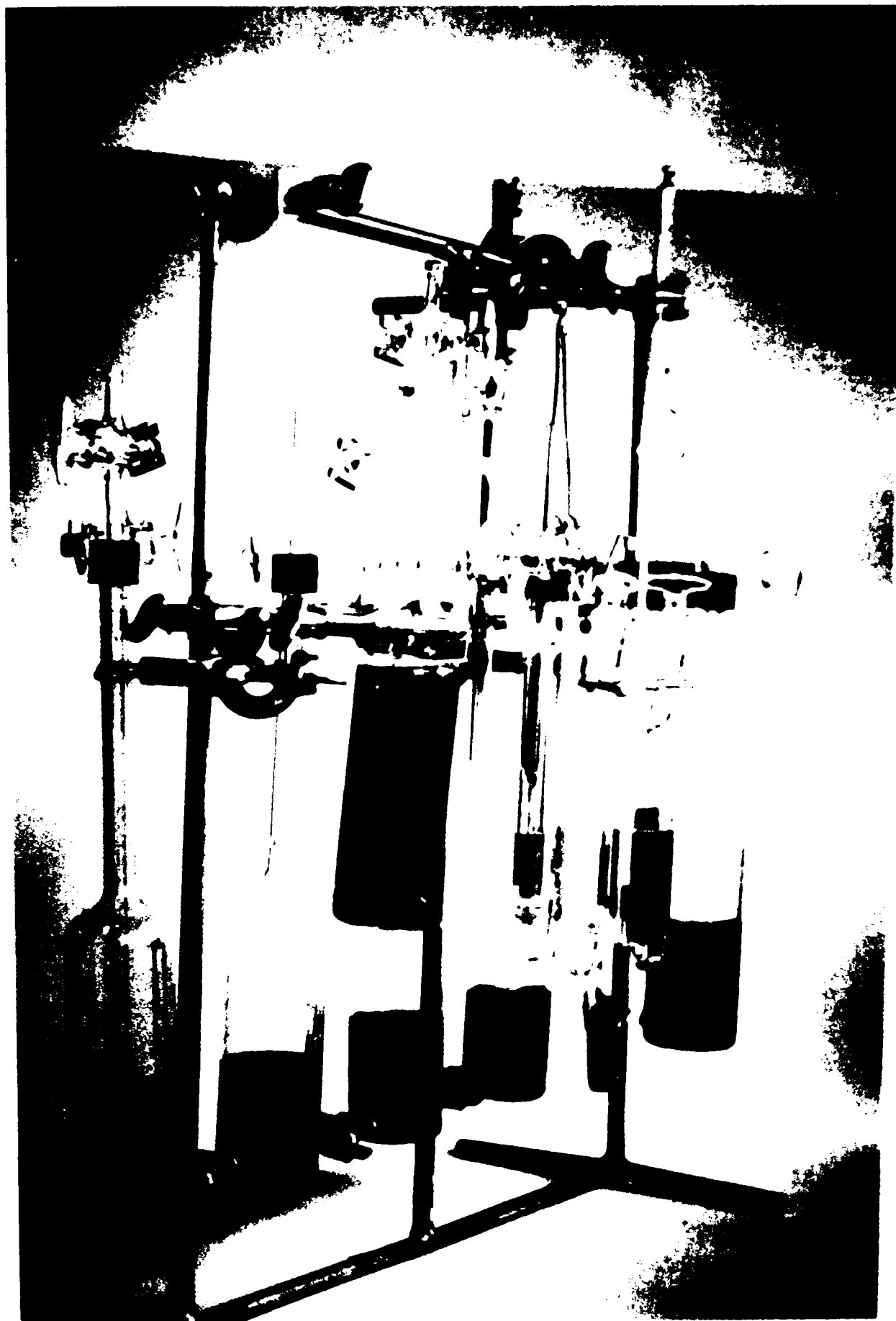


Figura II.2. Vedere globală laterală a celulei fundamentale hidrogen/clorură de argint

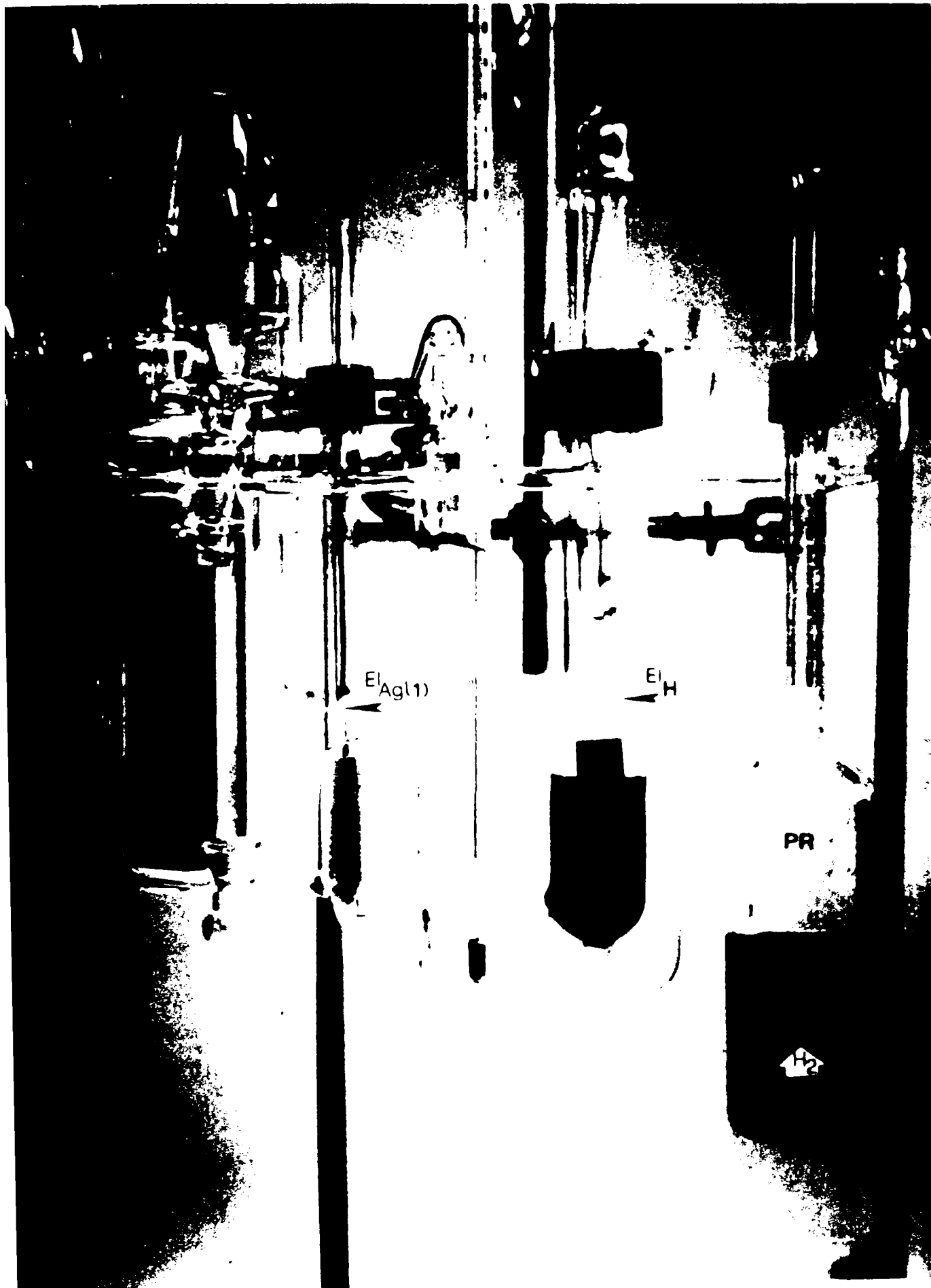


Figura II.3. Celula fundamentală hidrogen clorură de argint: detaliu asupra compartimentelor electrozilor

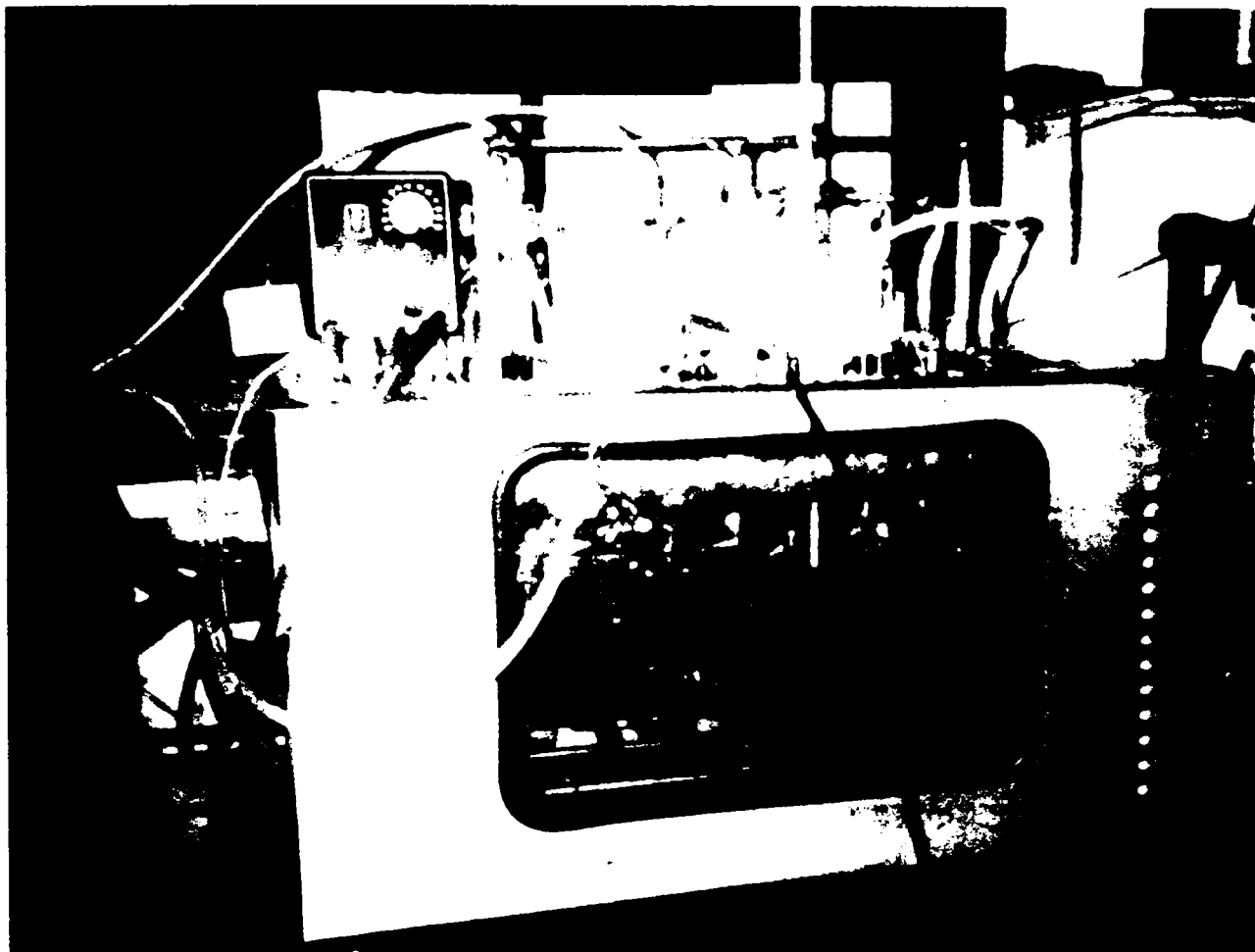


Figura II.4. Celula fundamentală hidrogen/clorură de argint introdusă în baia termostatăată apă/glicol, împreună cu circuitele de gaz și circuitele de măsură

Deoarece debitul de hidrogen este scăzut, durează în jur de o oră până la completa îndepărtare a aerului din camerele presuratoare și din soluție. Abia apoi debitul de gaz din presuratorul PR a fost lăsat să intre în compartimentul electrodului de hidrogen; aproximativ 15 minute de barbotare au fost suficiente pentru evacuarea completă a aerului și saturarea în hidrogen a soluției de lucru. După această perioadă s-au putut realiza determinările pentru diferența de potențial reversibil (*rpđ* – *reversible potential difference*). Întregul ansamblu al celulei a fost conceput astfel încât, aproape în întregime, să fie imersat în baia termostatăată 50% vol. apă/etilenglicol, în măsură de a asigura o termostatare între $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ față de valoarea teoretică având o stabilitate de ordinul sutimilor. Această baie a fost dotată cu un încălzitor A.R. Scientifica s.a.s., care a permis atingerea la temperaturi mai mari decât temperatura mediului ambiant și un aparat de răcire EN 850 NESLAB care a permis atingerea unor temperaturi mai mici decât temperatura mediului ambiant chiar și temperaturi sub 0°C .

Partea superioară a celulei nu a fost introdusă în baia termostată permițând o manipulare ușoară a robinetelor de închidere, a circuitelor de gaz și a cablurilor de conectare. Determinarea și controlul temperaturii din celulă s-a făcut cu ajutorul unui termometru cu mercur având o precizie de o zecime de grad.

Măsurarea diferenței de potențial reversibil (rpd, E) a circuitului deschis al celulei, atât în cazul Glicerinei cât și în cel al N-Metilacetamidei, a fost citită la un interval de aproximativ 5 minute până când valoarea citită a rămas constantă pentru cel puțin 20 de minute.

Diferența de potențial reversibil (rpd) a celulei a fost urmărită până la atingerea stabilității cu ajutorul unui voltmetru electronic de înaltă precizie KEITHLEY 619 (cu rezistența internă $\geq 20 \text{ T}\Omega$) supus în prealabil operației de calibrare cu potențiometrul K3 Leeds e Northrup.

Valorile diferenței de potențial reversibil (rpd) obținute au trebuit să fie normalizate la presiunea de hidrogen standard $p_{\text{H}_2} = 101325 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$ așa cum prevăd normele IUPAC [4] pentru presiunea gazelor de electrod în pH-metrie. Ecuația folosită este următoarea:

$$E_{\text{latm}} = E_{\text{read}} - (k/2) \log (p_{\text{H}_2}/760) \quad (\text{II.2})$$

unde: p_{H_2} presiunea de hidrogen efectivă din celulă, care se poate calcula cu ajutorul ecuației:

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{barom}} - p_{\text{sol}} + 0.4h_i / 13.6 + h_u / 13.6 \quad (\text{II.3})$$

unde:

p_{H_2} = presiunea parțială de hidrogen din celulă, exprimată în mmHg;

p_{barom} = presiunea atmosferică, în mmHg;

p_{sol} = presiunea de vapori a soluției la temperatura de lucru, în mmHg;

h_i = adâncimea de barbotare a gazului la intrare, în mm;

h_u = adâncimea de barbotare a gazului la ieșire, în mm;

13.6 (kg dm^{-3}) = densitatea mercurului la 25°C în raport cu cea a apei la 4°C;

0.4 = coeficient de corecție propus de Hills și Ives [7].

Structura *electrodului de hidrogen* utilizat a fost cea adoptată și recomandată de IUPAC [9] pentru determinarea standardelor pH-metrice în solvenți miești apoși-organici. Electroful a fost realizat dintr-un fir de platină (lipit într-un tub de protecție din sticlă) lipit electric de o foiță de platină care a fost imersată pe jumătate în soluția de analizat. Înainte de fiecare determinare foița de platină a trebuit să fie spălată într-o soluție de 65% HNO₃, apoi spălată bine cu apă distilată și uscată după care, s-a păstrat o perioadă de timp în mici cantități din soluția de lucru înainte de a fi introdusă în celula de măsurare. Pentru a verifica performanțele electrodului de hidrogen, fiecare determinare a fost repetată pe cel puțin doi suporturi diferiți de platină.

Electrozii de argint/clorură de argint (Ag/AgCl) folosiți au fost realizați pe suporturi de fire de platină spiralate (diametrul: 0.06 cm, lungime: 3–5 cm; lipiți într-un tub de protecție din sticlă) prin metoda bielectrolitică [10], astfel:

- (a) depunere electrolitică a argintului pe o foiță de argint într-un set de șase electrozi introduși într-o baie de 10 g dm⁻³ KAg(CN)₂ (corectată prin adăugarea unor cantități mici de AgNO₃ până când se obține o opalescență slabă) la o densitate de curent $j = 0.5 \text{ mA cm}^{-1}$ timp de 15 ore, urmată de o spălare prelungită;
- (b) conversia parțială a stratului de argint în clorură de argint ce se realizează printr-o acoperire anodică timp de trei ore a suporturilor argintați într-o soluție de 0.1 M HCl folosind drept contra electrod platină. Se lucrează la aceeași densitate de curent de 0.5 mA cm⁻¹. Această metodă permite obținerea de serii de electrozi cu o reproductibilitate foarte mare (într-un interval de câteva sute de mV).

II.2. INSTALAȚIA EXPERIMENTALĂ PENTRU OBȚINEREA NUMERELOR DE TRANSPORT IONIC ȘI DE SOLVATARE A ELECTROLIȚILOR

Pentru determinarea numerelor de transport ionic și de solvatare a electroliților prin metoda celulei de transport se utilizează următoarea celulă galvanică:



unde Me = Li, Na, K, NH₄, Rb, Cs.

Lanțul galvanic operațional [6] a fost constituit într-o celulă de sticlă (figura II.5) prevăzută cu un robinet în formă de U (T) ce permite obținerea potențialelor de joncțiune foarte stabile și reproductibile.

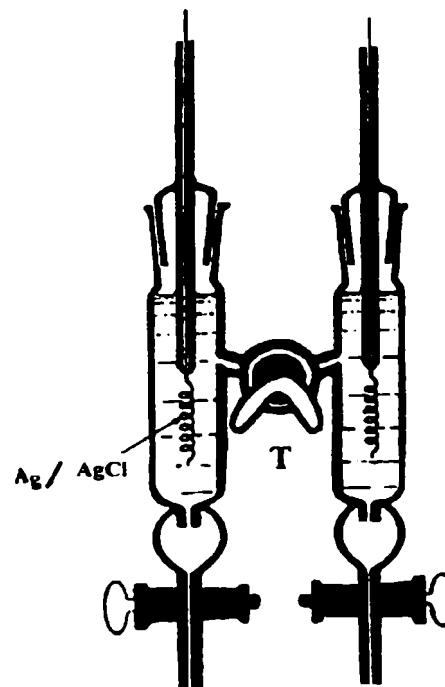
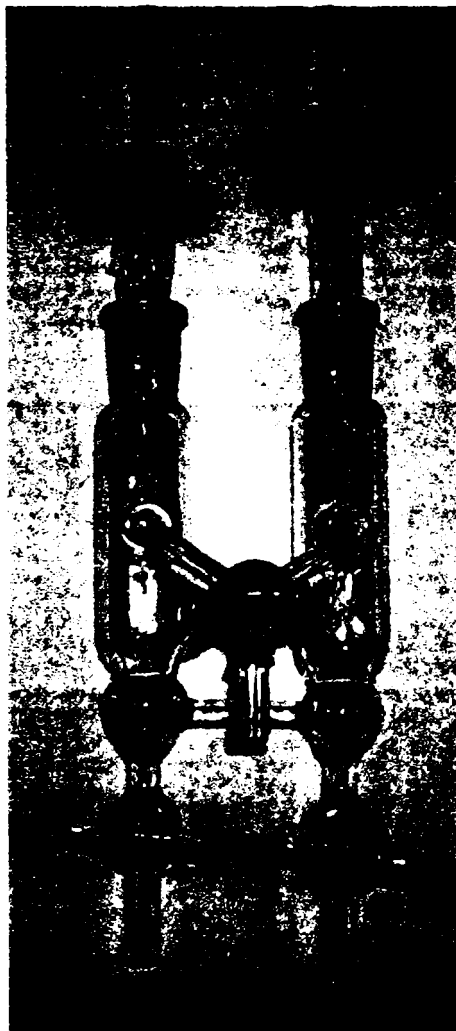


Figura II.5. Celula de transport pentru obținerea numerelor de transport

Electrozii de argint/clorură de argint (Ag/AgCl) au fost preparați prin aceeași metodă prezentată anterior.

Determinările au fost efectuate cu ajutorul unui voltmetru electronic de înaltă precizie (± 0.00001 V în intervalul diferenței de potențial reversibil) KEITHLEY 619 (cu rezistența internă ≥ 20 T Ω).

II.3. BIBLIOGRAFIE

- [1] C.L. Yaws, "Chemical properties handbook: physical, thermodynamical, environmental transport, safety and health related properties for organic and inorganic compounds", New York, USA: Mac Grawhill, 779 (1999).
- [2] D.R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics", 74e ed., Florida: CRC Press, 1695 (1993-1994).
- [3] R.P.Buck, S.Rondinini, A.K.Covington, F.G.K.Baucke, C.M.A.Brett, M.F. Camoes, M.J.T. Milton, T.Mussini, R.Naumann, K.W.Pratt, P.Spitzer, G.S.Wilson, *Pure Appl. Chem.* 74 2169-2200 (2002)
- [4] A.K.Covington, R.G.Bates, R.A.Durst, *Pure Appl. Chem.*, 57, 531 (1985).
- [5] UNICHIM, Manuale 117, Milano, p.29 (1987).
- [6] G.Bianchi, T.Mussini, "Fondamenti di Elettrochimica", Masson, Milano, pp.172-174 (1993).
- [7] L. Falciola, Thesis, University of Milano (2003).
- [8] G.J.Hills, D.J.G.Ives, *Nature*, 163, 997 (1949).
- [9] R.G.Bates, "Determination of pH - Theory and Practice", 2nd edn., pp.281-283, Wiley, New York (1973).
- [10] T.Mussini, A.K.Covington, P.Longhi, S.Rondinini, *Pure Appl. Chem.*, 57, 865-876 (1985).

PARTEA III

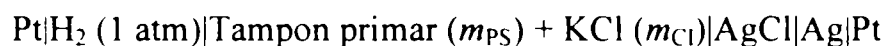
REZULTATE ȘI DISCUȚII

I

DETERMINAREA DIFERENȚELOR DE POTENȚIAL REVERSIBILE STANDARD ÎN SOLVENȚI AMIDICI

Pentru diferența de potențial reversibilă (*rpd* – *reversible potential difference*) a celulelor folosite sau luate în discuție s-a folosit și denumirea veche, oarecum consacrată, care încă persistă în limbajul practicienilor, cea de *forță electromotoare*.

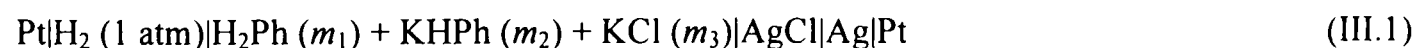
Studiul bibliografic realizat în partea întâi a lucrării a condus la ideea că, pentru determinarea de standarde pH-metrice primare pH_{PS} în solvenți neapoși, este necesar să se țină cont de interconexiunea logică prezentată în Figura I.1. Celula galvanică „cheie” a acestei interconexiuni este celula reversibilă tip Harned (I.16):



în care forța electromotoare $E_{I.16}$ este corelată direct pH-ului, dar necesită cunoașterea diferenței de potențial reversibile standard (*rpd*) E° . Aceasta se determină pe baza măsurării forței electromotoare $E_{I.18}$ a celulei reversibile (I.18):



În cazul tamponului primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu (KHPH) este nevoie să se cunoască și valoarea constantei de primă ionizare pK_1 a acidului “părinte” orto-ftalic H_2Ph , care la rândul său necesită o măsurare ulterioară a forței electromotoare $E_{III.1}$ a următoarei celule reversibile:



Această valoare depinde la rândul ei de diferența de potențial reversibilă standard E° după ecuația Nernst (III.2):

$$E_{III.1} = E^\circ - k \log(a_{H^+} a_{Cl^-}) \quad (III.2)$$

În consecință, prezentarea determinărilor experimentale în cauză va fi realizată urmărind ordinea logică de determinare a mărimilor, începând evident cu diferența de potențial reversibilă standard E° , care se obține pe baza determinărilor forței electromotoare E_{118} a celulei (I.18).

Rezultatele acestor determinări se referă la solventul apos-organic **N-Metilacetamidă + Apă** având un procent masic ($w=\text{weight}$) **de 50 % N-Metilacetamidă** [1]. Pentru restul solvenților studiați valorile diferențelor de potențial reversibile standard E° sunt disponibile în literatură [2.3], determinarea lor nemaifiind necesară în cadrul acestui studiu.

Rezultatele obținute pentru amestecul 50 % masic N-Metilacetamidă + Apă sunt prezentate în tabelele III.1, III.2 și III.3 pentru diverse temperaturi și diverse molalități m_{HCl} , împreună cu valorile mărimilor auxiliare ϵ (permitivitatea relativă = constanta dielectrică a solventului), ρ (densitatea solventului) și constantele A și B ale lui Debye-Hückel corespunzătoare fiecărui solvent. Pentru fiecare valoare a molalității HCl studiată, determinările experimentale ale forței electromotoare s-au repetat de patru ori, valorile prezentate în tabele corespunzând mediei acestor valori.

Valorile lui E_{118} au fost elaborate combinând expresia de calcul Nernst cu ecuația dezvoltată (I.68) Debye-Hückel pentru coeficienții γ_{\pm} de activitate ionică medie molală ai electrolitului uni-univalent HCl, separând termenii cunoscuți de cei necunoscuți și astfel definind „**funcția de extrapolare**” Φ (ecuația (I.69)) ce variază liniar cu molalitatea m_{HCl} :

$$\Phi = E' + 2k \log m_{\text{HCl}} - 2kA\sqrt{m_{\text{HCl}}} / (1 + a_0 B\sqrt{m_{\text{HCl}}}) - 2k \log(1 + 2m_{\text{HCl}}M_S) = E^\circ - 2kbm_{\text{HCl}} \quad (\text{III.3})$$

unde: E' – diferența de potențial reversibil E corectată pentru o presiune de hidrogen de 101.325 kPa; $k = 2.303(R T / F)$; $R = 8.314510 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $F = 96485.31 \text{ C mol}^{-1}$; T – temperatura absolută, K; m_{HCl} – molalitatea HCl, mol kg^{-1} ; $A = 1.8246 \cdot 10^6 \cdot \rho^{1/2} / (\epsilon T)^{3/2}$; $B = 50.29 \cdot 10^8 \cdot \rho^{1/2} / (\epsilon T)^{1/2}$; ρ – densitatea solventului, kg dm^{-3} ; ϵ – permitivitatea relativă; a_0 = coeficient de dimensiune a ionului; M_S – masa moleculară a soluției, mol kg^{-1} ; E° – forța electromotoare standard; b = coeficient de deplasare a reacției.

Valoarea diferenței de potențial reversibil standard E° se obține prin reprezentarea funcției de extrapolare Φ în raport cu molalitatea m_{HCl} și trasarea drepte de regresie liniară. Intersecția cu ordonata a acestei drepte la $m_{\text{HCl}} = 0$ furnizează valoarea căutată a lui E° pentru temperatura de lucru considerată (termenul liber al ecuației de regresie obținută).

În figurile III.1, III.2, III.3 sunt prezentate curbele ecuațiilor, expresiile ecuațiilor de regresie și extrapolările realizate. Valorile astfel obținute pentru E° sunt redate în tabele, corespunzător temperaturii și compoziției solventului.

Tabelul III.1. Diferențele de potențial reversibil E' ale celulei $\text{Pt}|\text{H}_2 (1 \text{ atm})|\text{HCl} (m)$ în N-Metilacetamidă + Apă $|\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Pt}$ măsurată la temperatura de **298.15 K** la diverse molalități ale HCl, împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (=constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA = N-metilacetamidă; W = Apă.

Solvent	NMA + W , $w_{\text{NMA}} = 0.5$		
T / K	298.15		
	$m_{\text{HCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E' / V	Φ / V
	0.00506	0.53363	0.25861
	0.00708	0.51577	0.25742
	0.02982	0.44470	0.25690
	0.05012	0.41904	0.25624
	0.07036	0.40116	0.25455
	0.08508	0.39214	0.25455
	0.10012	0.38445	0.25455
ϵ	86.6		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	0.9998		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	0.4398		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.13E+07		
E° / V		0.25817±0.00017	

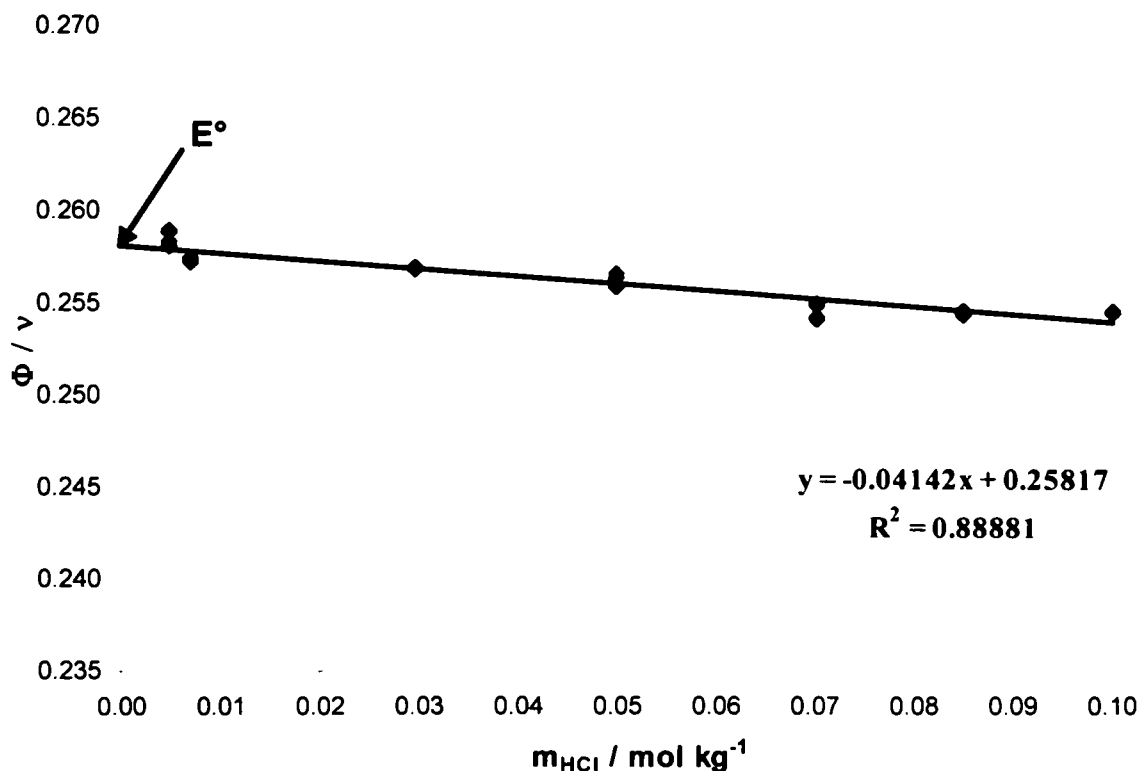


Figura III.1. Determinarea diferenței de potențial reversibile standard E^0 a celulei $\text{Pt}|\text{H}_2 (1 \text{ atm})|\text{HCl} (m)$ în N-Metilacetamidă + Apă $|\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Pt}$ la temperatura de 25°C în N-Metilacetamidă ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{HCl}}=0$ (diluție infinită) a funcției Φ dată de ecuația (III.3)

Tabelul III.2. Diferențele de potențial reversibil E' ale celulei $\text{Pt}|\text{H}_2 (1 \text{ atm})|\text{HCl} (m)$ în N-Metilacetamidă + Apă $|\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Pt}$ măsurată la temperatura de **308.15 K** la diverse molalități ale HCl, împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (=constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA = N-metilacetamidă; W = Apă.

Solvent	NMA + W , $w_{\text{NMA}} = 0.5$		
T / K	308.15		
	$m_{\text{HCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E' / V	Φ / V
	0.02982	0.44388	0.25608
	0.05012	0.41754	0.25474
	0.07036	0.39924	0.25263
	0.08508	0.38932	0.25173
	0.10012	0.38196	0.25205
ϵ	82.52		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	0.9966		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	0.44930		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.15E+07		
E° / V	0.25776 \pm 0.00035		

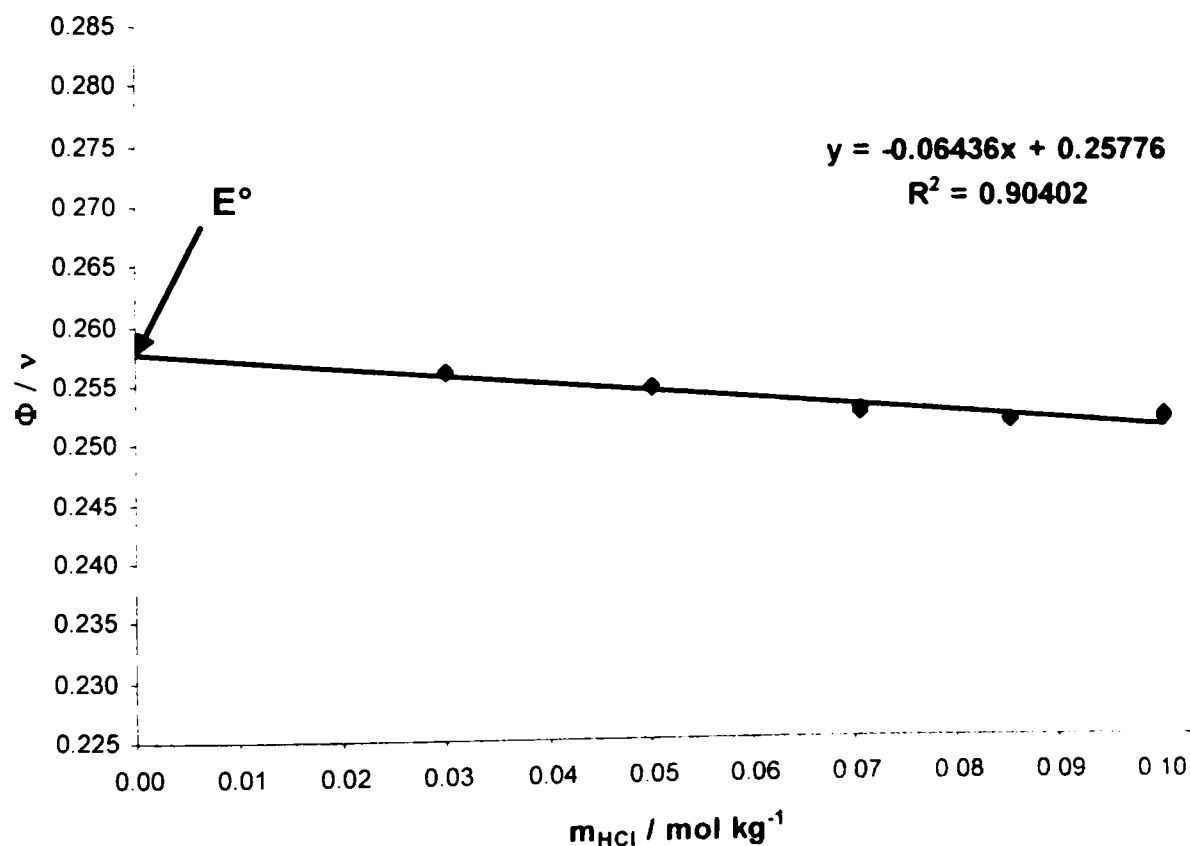


Figura III.2. Determinarea diferenței de potențial reversibile standard E^0 a celulei $\text{Pt}|\text{H}_2 (1 \text{ atm})|\text{HCl} (m)$ în N-Metilacetamidă + Apă $|\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Pt}$ la temperatura de 35°C în N-Metilacetamidă ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{HCl}}=0$ (diluție infinită) a funcției Φ dată de ecuația (III.3)

Tabelul III.3. Diferențele de potențial reversibil E' ale celulei $\text{Pt}|\text{H}_2 (1 \text{ atm})|\text{HCl} (m)$ în N-Metilacetamidă + Apă $|\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Pt}$ măsurată la temperatura de **318.15 K** la diverse molalități ale HCl, împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (=constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA = N-metilacetamidă; W = Apă.

Solvent	NMA + W , $w_{\text{NMA}} = 0.5$		
T / K	318.15		
	$m_{\text{HCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E' / V	Φ / V
	0.02982	0.44283	0.25503
	0.05012	0.41459	0.25180
	0.07036	0.39700	0.25039
	0.08508	0.38707	0.24948
	0.10012	0.37887	0.24897
ϵ	78.44		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	0.9933		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	0.46137		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.17E+07		
E° / V	0.25676 ± 0.00042		

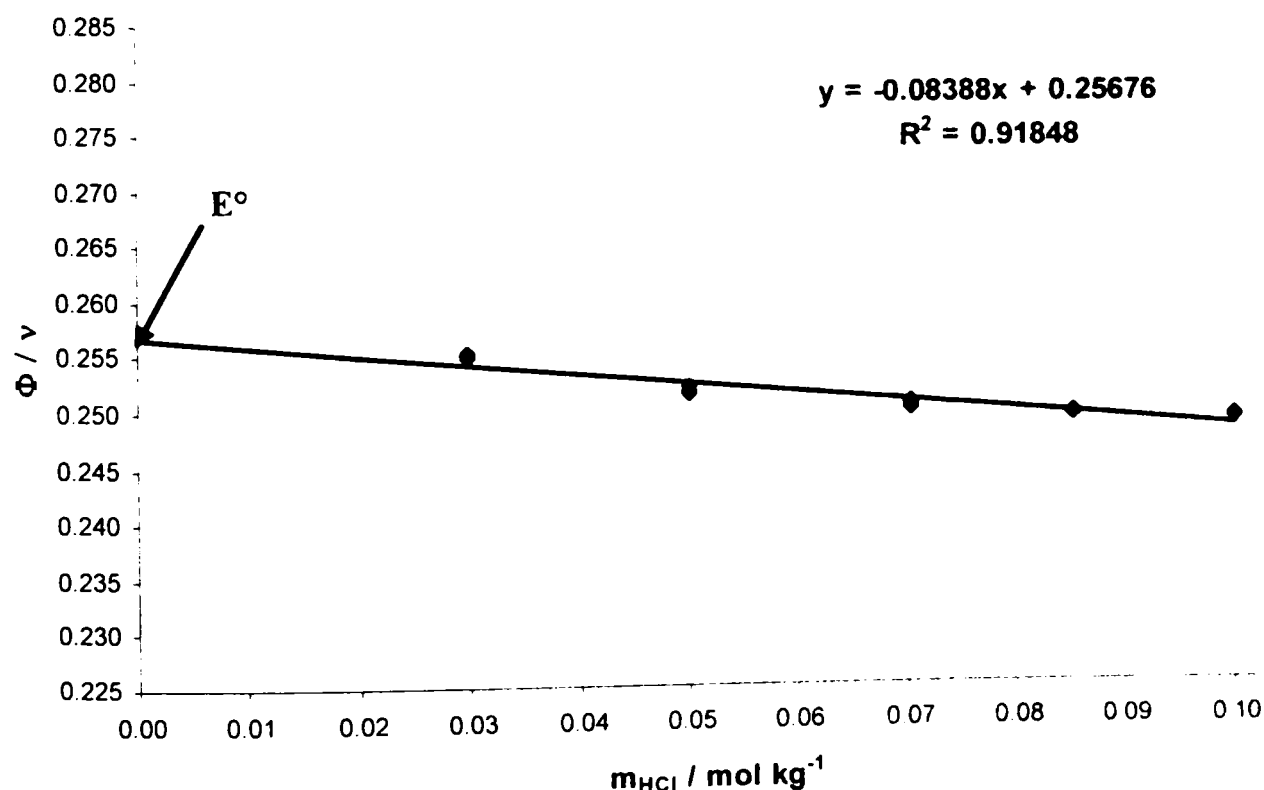


Figura III.3. Determinarea diferenței de potențial reversibile standard E° a celulei $\text{Pt}|\text{H}_2 (1 \text{ atm})|\text{HCl} (m)$ în N-Metilacetamidă + Apă $|\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Pt}$ la temperatura de **45°C** în N-Metilacetamidă ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{HCl}}=0$ (diluție infinită) a funcției Φ dată de ecuația (III.3)

Combinarea celor trei grafice prezentate (III.1 - III.3) conduce la următoarea reprezentare:

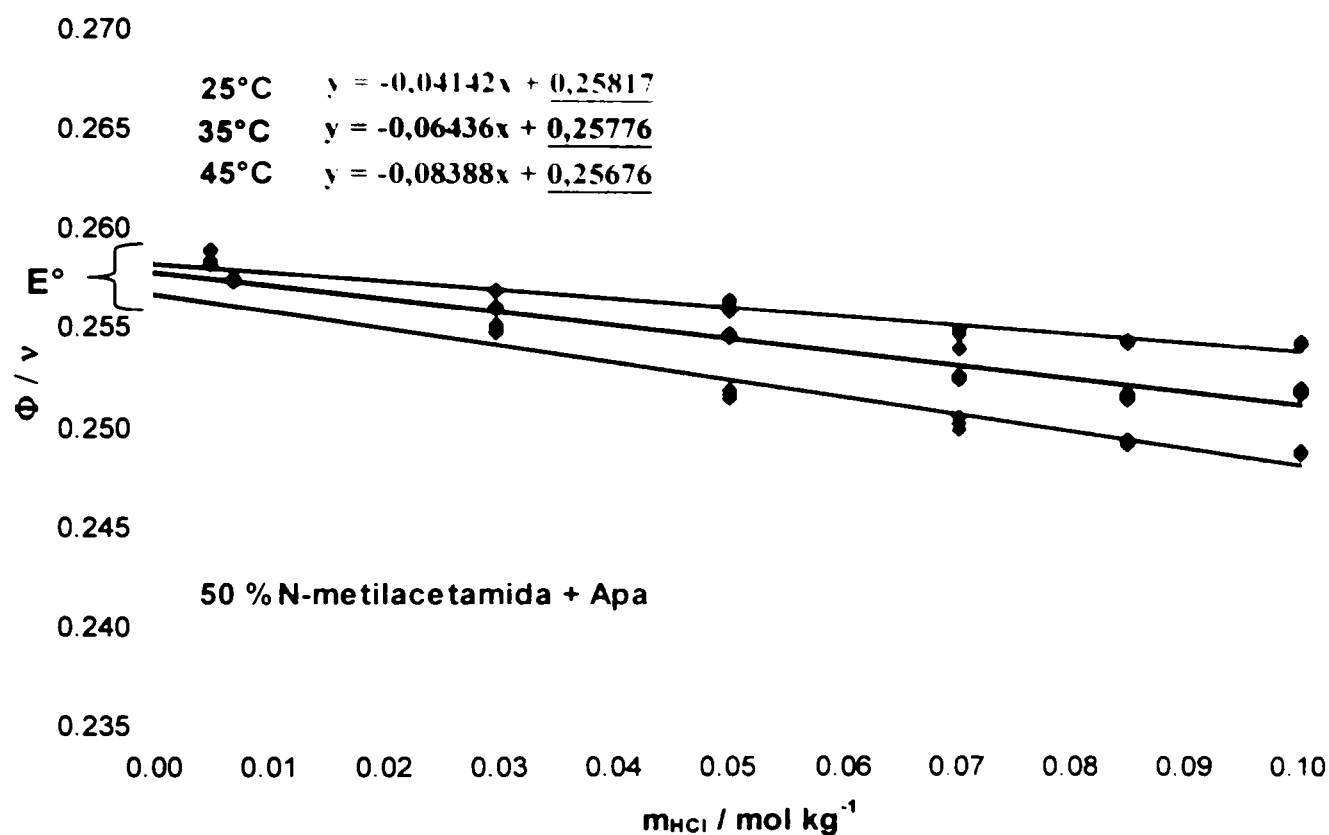


Figura III.4. Centralizator al diferențelor de potențial reversibile standard E° determinate pentru celula $\text{Pt}|\text{H}_2 (1 \text{ atm})|\text{HCl} (m)$ în N-Metilacetamidă + Apă $|\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Pt}$ la diverse temperaturi

Prelucrarea datelor experimentale s-a realizat cu ajutorul programului Microsoft Excel, iar din analiza graficelor obținute se constată următoarele:

- regresia liniară realizată în vederea determinării diferențelor de potențial reversibile standard (E°) pentru amestecul N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$) furnizează coeficienți de corelație buni între funcția de extrapolare Φ și molalitatea m_{HCl} pentru toate cele trei temperaturi studiate, verificând astfel ipoteza de liniaritate între funcția de extrapolare Φ și molalitatea m_{HCl} ;
- ecuațiile de regresie obținute permit estimarea valorilor funcției de extrapolare Φ pentru solventul apos-organic N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$) corespunzătoare unor molalități ale electrolitului uni-univalent HCl încă nestudiate experimental;

- pe baza ecuațiilor de regresie liniară s-au putut obține valorile diferențelor de potențial reversibile standard (E°) pentru amestecul N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$), acestea corespunzând intersecției cu ordonata a dreptei de regresie (adică coeficientul liber al ecuațiilor de regresie obținute);
- examinând comparativ evoluția funcției de extrapolare Φ pentru diverse molalități ale HCl, la diverse temperaturi, se observă că valoarea diferențelor de potențial reversibile scade odată cu creșterea temperaturii. Fenomenul se poate observa și pentru valorile diferențelor de potențial reversibile standard (E°). Această constatare va fi exploatată în capitolele următoare ale acestei teze.

II

DETERMINAREA CONSTANTELOR pK_1 CORESPUNZĂTOARE PRIMEI IONIZĂRI A ACIDULUI ORTO-FTALIC ÎN SOLVENȚI AMIDICI

După determinarea valorilor diferențelor de potențial reversibile standard E° prin metoda mai sus prezentată, a fost posibilă trecerea la determinarea constantei pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic, considerat acidul "părinte" al tamponului hidrogen-ftalat de potasiu (KHPH) [1.8].

Pentru determinarea lui pK_1 se pornește de la măsurarea forței electromotoare $E_{III.1}$ a celulei reversibile Harned și Ehlers' (III.1):



Expresia Nernst pentru această situație este dată de ecuația (III.2):

$$E_{III.1} = E^\circ - k \log(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-})$$

Procedura de determinare implică combinarea ecuației (III.2) cu expresia termodinamică a lui K_1 și cu o formă simplificată a ecuației lui Debye-Hückel pentru coeficienții γ_i ai activității ionilor singuri ducând la definirea unei funcții liniare de extrapolare $\Psi = f(I)$.

Etapele urmate de-a lungul acestei proceduri sunt:

- Determinarea expresiei constantei de primă ionizare a H_2Ph :

$$K_1 = m_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{HPH}} \cdot \gamma_{\text{HPH}} / (m_{\text{H}_2\text{Ph}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{Ph}}) \quad (\text{III.4})$$

unde: K_1 – constanta de primă ionizare; m_{H^+} , m_{HPH} , $m_{\text{H}_2\text{Ph}}$ – molalitatea H^+ , HPH și H_2Ph ; γ_{H^+} , γ_{HPH} , $\gamma_{\text{H}_2\text{Ph}}$ – coeficientul de activitate a ionului H^+ , HPH și H_2Ph .

- Calculul expresiei tăriei ionice I , considerând că: $m_{\text{Cl}^-} = m_3$; $m_{\text{HPH}} = m_2 + m_{\text{H}^+}$;

$$m_{\text{H}_2\text{Ph}} = m_1 - m_{\text{H}^+}$$

$$I = m_2 + m_3 + m_H \quad (III.5)$$

➤ Calculul coeficienților de activitate a ionilor H^+ și Cl^- cu ajutorul ecuației Debye-Hückel:

$$\log(\gamma_{H^+}) = \log(\gamma_{Cl^-}) = A \cdot I^{1/2} / (1 + a_0 \cdot B \cdot I^{1/2}) \quad (III.6)$$

unde: $A = 1.8246 \cdot 10^6 \cdot \rho^{1/2} / (\epsilon T)^{3/2} (L^{1/2} \text{ mol}^{-1/2})$; $B = 50.29 \cdot 10^8 \cdot \rho^{1/2} / (\epsilon T)^{1/2} (L^{1/2} \text{ mol}^{-1/2})$;

ρ - densitatea solventului, kg dm^{-3} ; ϵ - permitivitatea relativă; a_0 = coeficient de dimensiune a ionului.

➤ Calculul coeficientului k :

$$k = 2.303(RT / F) \quad (III.7)$$

unde: $R = 8.314510 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $F = 96485.31 \text{ C mol}^{-1}$; T - temperatura absolută, K.

➤ Determinarea noii expresii Nerstiene a forței electromotoare a celulei (III.1):

$$E_{III.1} = E^\circ - k \cdot [\log(m_{H^+}) + \log(m_3)] - k \cdot [\log(\gamma_{H^+}) + \log(\gamma_{Cl^-})] \quad (III.8)$$

➤ Calculul molalității ionului H^+ , m_{H^+} pe baza ecuației (III.8):

$$m_{H^+} = 10^{[(E^\circ - E_{III.1})/k - \log(m_3) - 2 \cdot \log(\gamma_{Cl^-})]} \quad (III.9)$$

➤ Definierea funcției de extrapolare Ψ prin combinarea relațiilor (III.4) și (III.8) și considerând că $\gamma_{H_2Ph} = 1$:

$$\Psi = (E_{III.1} - E^\circ)/k + \log [(m_1 - m_{H^+}) \cdot m_3 / (m_2 + m_{H^+})] = pK_1 - (b_{Cl^-} - b_{HPH}) \cdot I \quad (III.10)$$

unde: b_{Cl^-} și b_{HPH} - parametrii de interacțiune specifici ecuațiilor extinse ale lui Debye-Hückel;

$$\log(\gamma_{Cl^-}) = A \cdot I^{1/2} / (1 + a_0 \cdot B \cdot I^{1/2}) - b_{Cl^-} \cdot I; \log(\gamma_{HPH}) = A \cdot I^{1/2} / (1 + a_0 \cdot B \cdot I^{1/2}) - b_{HPH} \cdot I.$$

Valoarea constantei pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic se obține prin reprezentarea funcției de extrapolare Ψ în raport cu tăria ionică I și trasarea dreptei de regresie liniară $\Psi = f(I)$. Intersecția cu ordonata a acestei drepte la $I = 0$ furnizează valoarea căutată a constantei pK_1 pentru temperatura de lucru considerată (termenul liber al ecuației de regresie obținută).

Determinările experimentale au fost realizate utilizând drept solvenți N-Metilacetamidă pură și un amestec de N-Metilacetamidă + Apă într-un raport masic de 50 % [1]. Valoarea diferenței de potențial ($E_{III.1}$) a celulei (III.1) a fost determinată pentru diverse molalități ale acidului H_2Ph și pentru diverse temperaturi de lucru. Această valoare a fost apoi corectată pentru o presiune de hidrogen de 101.325 kPa, obținându-se E' .

Pentru fiecare valoare a molalității H_2Ph studiată, determinările experimentale ale forței electromotoare s-au repetat de patru ori, valorile corectate prezentate în tabele corespunzând mediei acestor valori.

Datele corespunzătoare N-Metilacetamidei sunt prezentate în tabelele III.4 și III.5, iar cele corespunzătoare solventului mixt N-Metilacetamidă + apă ($w = 0.5$) în tabelele III.6, III.7 și III.8. Alurile funcțiilor liniare de extrapolare $\Psi = f(I)$ sunt prezentate în figurile III.5, III.6, III.7, III.8 și III.9. Valorile găsite pentru pK_1 sunt redată în ultima linie a tabelelor corespunzătoare.

II.1. DETERMINAREA CONSTANTELOR pK_1 PENTRU N-METILACETAMIDĂ PURĂ LA DIVERSE TEMPERATURI

Tabelul III.4. Diferențele de potențial reversibile corectate E' ale celulei $Pt|H_2 (1 \text{ atm})|o-H_2Ph (m_1) + KPh (m_2) + KCl (m_3)$ în N-Metilacetamidă|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de **308.15 K** la diverse molalități de o- H_2Ph , în electrolitul mixt (cu $m_1 = m_2 = m_3$), utilizate pentru determinarea pK_1 a o- H_2Ph împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA = N-Metilacetamidă.

Solvent	NMA			
T / K	308.15			
	$m_{H_2Ph} / (\text{mol kg}^{-1})$	$I / (\text{mol kg}^{-1})$	E' / V	Ψ / V
	$0.499 \cdot 10^{-3}$	$1.038 \cdot 10^{-3}$	0.68305	4.33438
	$1.004 \cdot 10^{-3}$	$2.111 \cdot 10^{-3}$	0.63846	3.88617
	$1.495 \cdot 10^{-3}$	$3.097 \cdot 10^{-3}$	0.62484	3.85168
	$2.695 \cdot 10^{-3}$	$5.513 \cdot 10^{-3}$	0.60549	3.82119
	$2.987 \cdot 10^{-3}$	$6.129 \cdot 10^{-3}$	0.60147	3.80439
ϵ	171.1			
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	0.9461			
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	1.47E-01			
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	2.13E+07			
pK_1	3.918 ± 0.024			

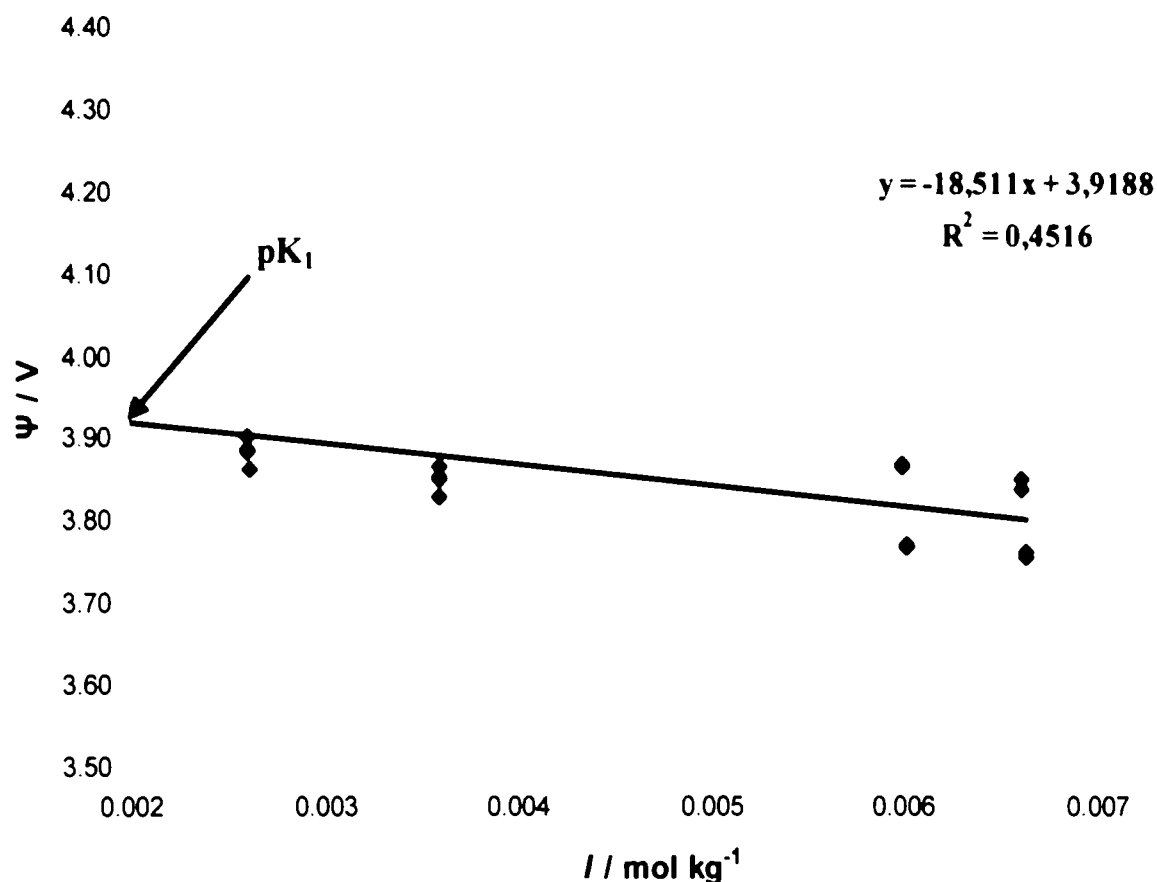


Figura III.5. Determinarea constantei pK_1 corespunzătoare primei disocieri a acidului H_2Ph (orto-ftalic) la temperatura de $35^\circ C$ în N-metilacetamidă, din intersecția cu ordonata la $I=0$ a funcției Ψ

Tabelul III.5. Diferențele de potențial reversibile corectate E' ale celulei $Pt|H_2 (1 \text{ atm})|o-H_2Ph (m_1) + KHPH (m_2) + KCl (m_3)$ în N-Metilacetamidă $|AgCl|Ag|Pt$ măsurate la temperatura de **323.15 K** la diverse molalități de $o-H_2Ph$, în electrolitul mixt (cu $m_1 = m_2 = m_3$), utilizate pentru determinarea pK_1 a $o-H_2Ph$ împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA = N-Metilacetamidă.

Solvent	NMA			
T / K	323.15			
	$m_{H_2Ph} / (\text{mol kg}^{-1})$	$I / (\text{mol kg}^{-1})$	E' / V	Ψ / V
	$0.499 \cdot 10^{-3}$	$1.034 \cdot 10^{-3}$	0.69227	4.39299
	$1.004 \cdot 10^{-3}$	$2.091 \cdot 10^{-3}$	0.64849	4.00255
	$1.495 \cdot 10^{-3}$	$3.117 \cdot 10^{-3}$	0.62416	3.78177
	$2.695 \cdot 10^{-3}$	$5.533 \cdot 10^{-3}$	0.60407	3.75870
	$2.987 \cdot 10^{-3}$	$6.146 \cdot 10^{-3}$	0.60075	3.75771
ϵ	151.3			
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	0.9337			
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	1.63E-01			
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	2.20E+07			
pK_1	4.031 ± 0.007			

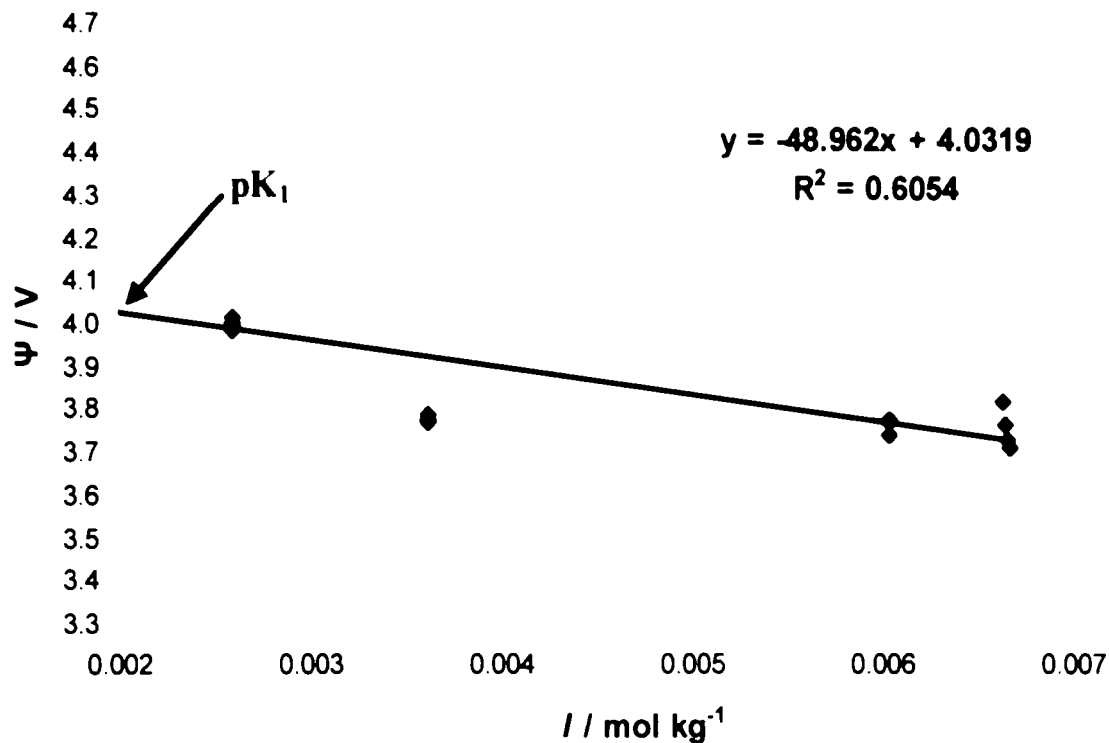


Figura III.6. Determinarea constantei pK_1 corespunzătoare primei disocieri a acidului H_2Ph (orto-ftalic) la temperatura de $50^\circ C$ în N-Metilacetamidă, din intersecția cu ordonata la $I=0$ a funcției Ψ

Prelucrarea datelor experimentale s-a realizat cu ajutorul programului Microsoft Excel, iar din analiza graficelor obținute se constată următoarele:

- repetarea determinărilor experimentale conduce la valori diferite ale constantei pK_1 , diferențele fiind cu atât mai mari cu cât valoarea tăriei ionice este mai mare. Acest lucru poate fi atribuit dificultății de dizolvare a cantităților mari de acid orto-ftalic, hidrogen-orto-ftalat de potasiu și clorură de potasiu în N-Metilacetamidă pură. Cele două seturi de determinări realizate evidențiază diferențe mari pentru valori ale tăriei ionice mai mari de $0.0035 \text{ mol kg}^{-1}$.
- regresia liniară realizată în vederea determinării constantei pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic în N-Metilacetamidă pură furnizează coeficienți de corelație slabi între funcția de extrapolare Ψ și tăria ionică I pentru ambele temperaturi studiate.
- pe baza ecuațiilor de regresie liniară s-au putut obține valorile constantei pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic în N-Metilacetamidă pură la 35 și $50^\circ C$, acestea corespunzând intersecției cu ordonata a dreptei de regresie (adică coeficientul liber al ecuațiilor de regresie obținute).

II.2. DETERMINAREA CONSTANTELOR pK_1 PENTRU UN AMESTEC N-METILACETAMIDĂ + APĂ ($w=0.5$) LA DIVERSE TEMPERATURI

Tabelul III.6. Diferențele de potențial reversibile corectate E' ale celulei Pt|H₂ (1 atm)|o-H₂Ph (m_1) + KHPH (m_2) + KCl (m_3) în N-Metilacetamidă + Apă|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de **298.15 K** la diverse molalități de o-H₂Ph, în electrolitul mixt (cu $m_1 = m_2 = m_3$), utilizate pentru determinarea pK_1 a o-H₂Ph împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA = N-Metilacetamidă; W = Apă.

Solvent	NMA+W			
T / K	298.15			
	$m_{H_2Ph} / (mol\ kg^{-1})$	$I / (mol\ kg^{-1})$	E' / V	Ψ / V
	0.005	0.01124	0.57105	2.76768
	0,008	0.01730	0.55867	2.83987
	0.012	0.02543	0.54683	2.85442
	0.015	0.03134	0.54330	2.91772
ϵ	86.6			
$\rho / (kg\ dm^{-3})$	0.9998			
$A / (kg^{1/2}\ mol^{-1/2})$	4.40E-01			
$B / (kg^{1/2}\ mol^{-1/2}\ nm^{-1})$	3.13E+07			
pK_1	2.702 ± 0.012			

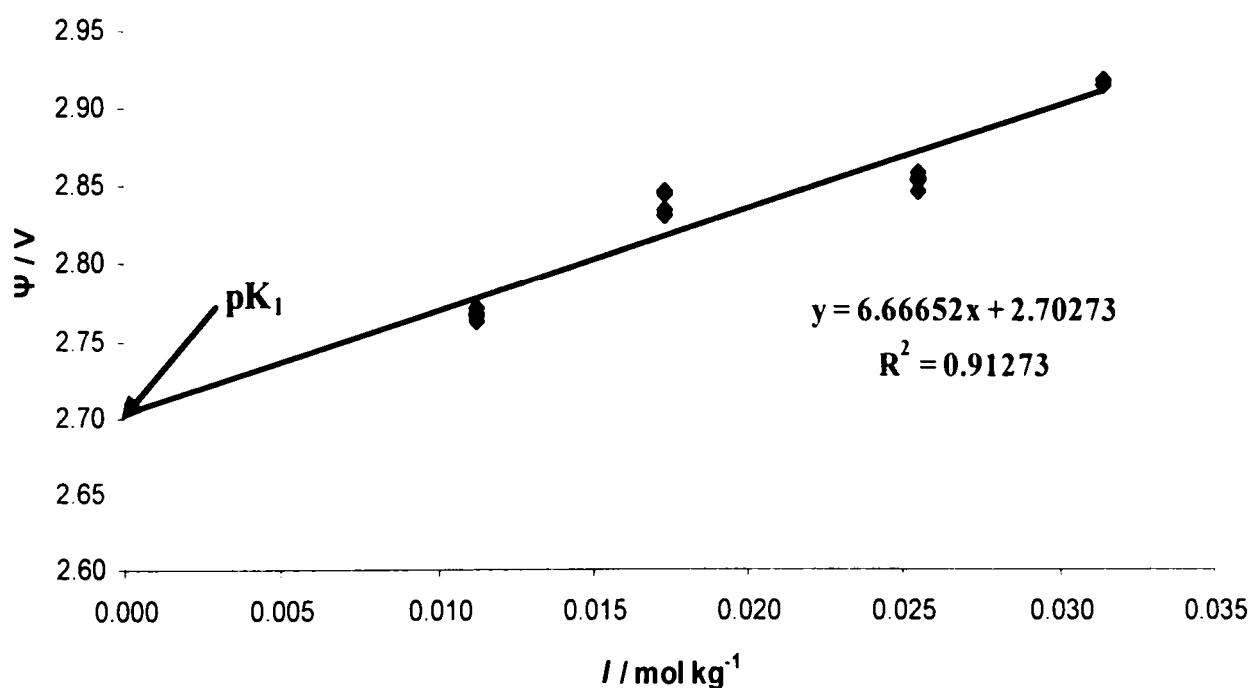


Figura III.7. Determinarea constantei pK_1 corespunzătoare primei disocieri a acidului H₂Ph (ortoftalic) la temperatura de 25°C în N-Metilacetamidă + Apă la fracția de masă $w = 0.5$, din intersecția cu ordonata la $I=0$ a funcției Ψ

Tabelul III.7. Diferențele de potențial reversibile corectate E' ale celulei Pt|H₂ (1 atm)|o-H₂Ph (m₁) + KHPH (m₂) + KCl (m₃) în N-Metilacetamidă+Apă|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 308.15 K la diverse molalități de o-H₂Ph, în electrolitul mixt (cu m₁ = m₂ = m₃), utilizate pentru determinarea pK_1 a o-H₂Ph împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA = N-Metilacetamidă; W = Apă

Solvent	NMA+W			
T / K	308.15			
	$m_{H_2Ph} / (mol\ kg^{-1})$	$I / (mol\ kg^{-1})$	E' / V	Ψ / V
	0.005	0.01181	0.57375	2.49793
	0,008	0.01802	0.55945	2.57397
	0.012	0.02618	0.54774	2.62336
	0.015	0.03212	0.54314	2.68058
ϵ	82.52			
$\rho / (kg\ dm^{-3})$	0.9966			
$A / (kg^{1/2}\ mol^{-1/2})$	4.49E-01			
$B / (kg^{1/2}\ mol^{-1/2}\ nm^{-1})$	3.15E+07			
pK_1	2.404 ± 0.008			

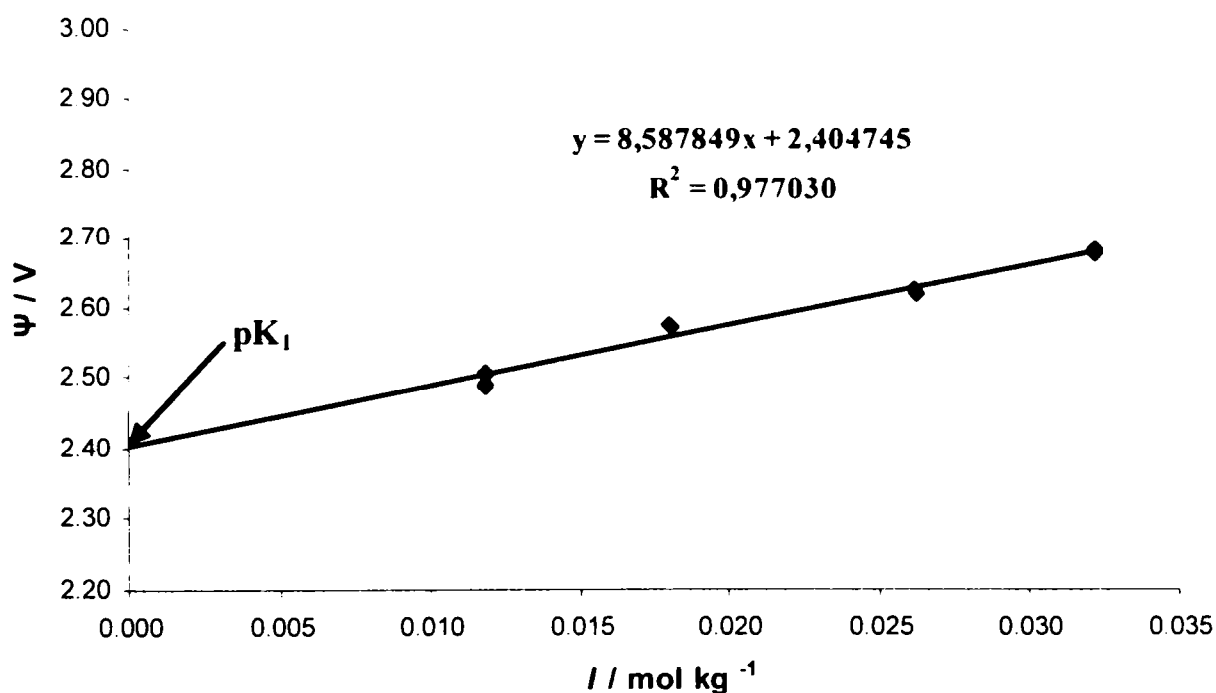


Figura III.8. Determinarea constantei pK_1 corespunzătoare primei disocieri a acidului H₂Ph (ortoftalic) la temperatura de 35°C în N-Metilacetamidă + Apă la fracția de masă $w = 0.5$, din intersecția cu ordonata la $I=0$ a funcției Ψ

Tabelul III.8. Diferențele de potențial reversibile corectate E' ale celulei Pt|H₂ (1 atm)|o-H₂Ph (m_1) + KHPH (m_2) + KCl (m_3) în N-Metilacetamidă+ Apă|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 318.15 K la diverse molalități de o-H₂Ph, în electrolitul mixt (cu $m_1 = m_2 = m_3$), utilizate pentru determinarea pK_1 a o-H₂Ph împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA = N-Metilacetamidă; W = Apă

Solvent	NMA+W			
T / K	318.15			
	$m_{H_2Ph} / (mol\ kg^{-1})$	$I / (mol\ kg^{-1})$	E' / V	Ψ / V
	0.005	0.01255	0.57581	2.19550
	0.008	0.01879	0.56149	2.34455
	0.012	0.02719	0.54787	2.38497
	0.015	0.03315	0.54278	2.45282
ϵ	78.44			
$\rho / (kg\ dm^{-3})$	0.9933			
$A / (kg^{1/2}\ mol^{-1/2})$	4.61E-01			
$B / (kg^{1/2}\ mol^{-1/2}\ nm^{-1})$	3.17E+07			
pK_1	2.082 ± 0.023			

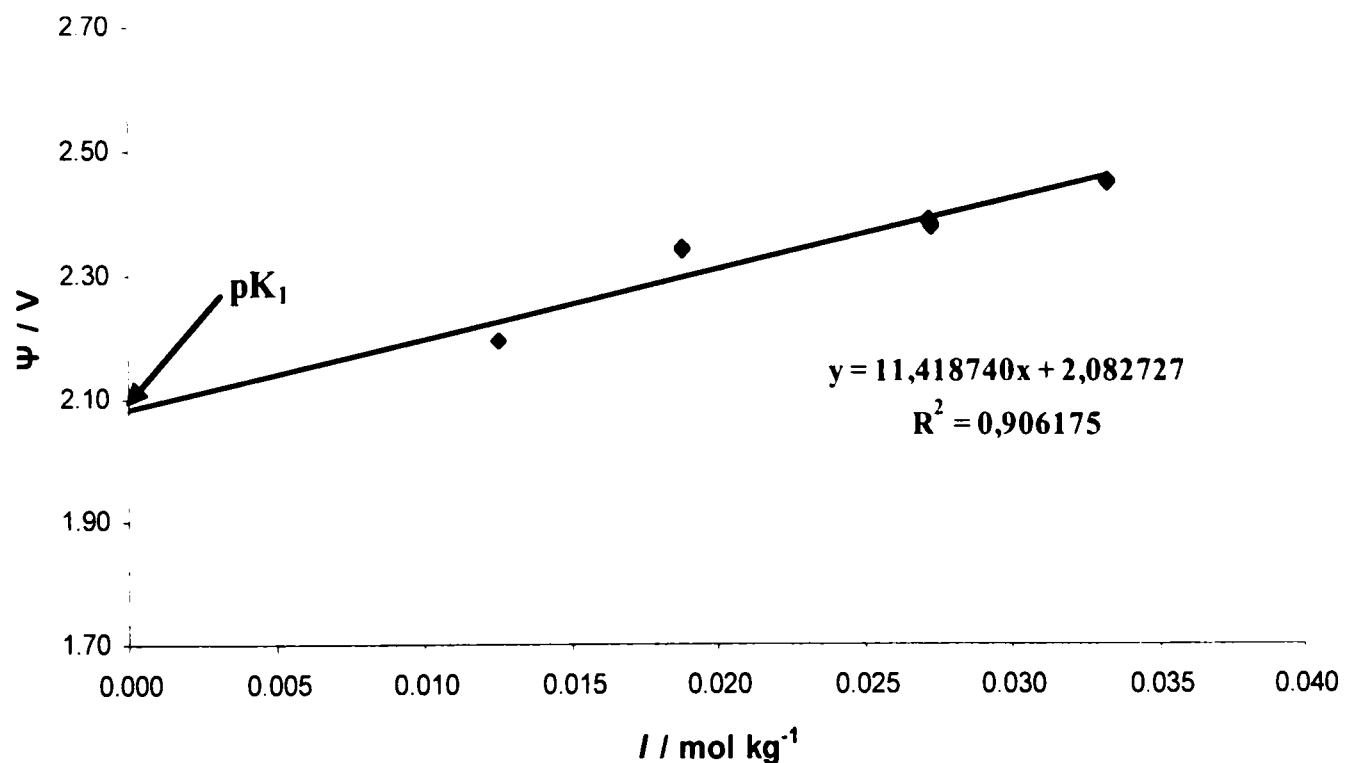


Figura III.9. Determinarea constantei pK_1 corespunzătoare primei disocieri a acidului H₂Ph (ortoftalic) la temperatura de 45°C în N-Metilacetamidă + Apă la fracția de masă $w = 0.5$, din intersecția cu ordonata la $I=0$ a funcției Ψ

În urma realizării determinărilor experimentale în amestec N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$) nu se mai constată dificultăți de dizolvare a cantităților mari de acid orto-ftalic, hidrogen - orto-ftalat de potasiu și clorură de potasiu în această soluție. Drept urmare, tăria ionică a fost variată în intervalul $0.01 - 0.035 \text{ mol kg}^{-1}$.

Prelucrarea datelor experimentale s-a realizat cu ajutorul programului Microsoft Excel, iar din analiza graficelor obținute se constată următoarele:

- regresia liniară realizată în vederea determinării constantei pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic în amestecul N-metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$) furnizează coeficienți de corelație buni între funcția de extrapolare Ψ și tăria ionică I pentru toate cele trei temperaturi studiate, verificând astfel ipoteza de liniaritate între funcția de extrapolare Ψ și tăria ionică I ;
- ecuațiile de regresie obținute permit estimarea valorilor funcției de extrapolare Ψ pentru solventul apos-organic N-metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$) corespunzătoare unor tării ionice I încă nestudiate experimental;
- pe baza ecuațiilor de regresie liniară s-au putut obține valorile constantei pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic în amestecul N-metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$), acestea corespunzând intersecției cu ordonata a dreptei de regresie (adică coeficientul liber al ecuațiilor de regresie obținute);

Valorile constantei de primă ionizare (pK_1) ale acidului orto-ftalic pentru amestecurile N-Metilacetamidă + Apă studiate, corespunzătoare temperaturilor de lucru considerate sunt centralizate în tabelul III.9. Tot aici sunt prezentate și valorile constantei de primă ionizare în apă pură, valori ce au fost preluate din literatură.

Tabelul III.9. Valorile constantei de primă ionizare (pK_1) ale acidului orto-ftalic pentru diferite amestecuri N-Metilacetamidă + Apă și pentru diferite temperaturi de lucru. Valorile pK_1 în apă pură au fost preluate din literatură [4,5].

Frația masică de NMA, w	Frația molară de NMA, x	T, K			
		298.15	308.15	318.15	323.15
		pK_1			
0	0	2.950	2.967	2.985	-
50	0.20	2.702	2.404	2.082	-
100	1	-	3.918	-	4.031

Din tabel se poate observa că pentru solvenții puri, apă și N-Metilacetamidă, creșterea temperaturii de lucru conduce la creșterea valorii constantei de primă ionizare. Dimpotrivă, utilizarea unui amestec de solvenți conduce la scăderea valorii constantei de primă ionizare odată cu creșterea temperaturii de lucru.

III

CARACTERIZAREA PUNȚILOR DE SARE ÎN VEDEREA MINIMIZĂRII POTENȚIALELOR DE CONTACT LICHID-LICHID ALE pH-METRIEI ÎN SOLVENȚI APOȘI – ORGANICI

Pentru a efectua măsurări de pH în condiții corecte trebuie satisfăcute trei condiții [6]:

- utilizarea aceleiași perechi de electrozi;
- utilizarea aceleiași temperaturi;
- utilizarea *aceluiași solvent Z* pentru proba de standard pH_{pS} și a unei *punți de sare de echitransfer*.

Pentru minimizarea potențialelor de contact lichid-lichid care sunt dificil de verificat, în celula galvanică utilizată pentru măsurători de rutină ale pH-ului în solvenți apoși – organici, se folosesc punți de sare în solvenții organici în cauză.

Pentru ca o punte de sare univalentă să fie *ideală*, ea trebuie să îndeplinească următoarele caracteristici:

- echitransfer exact, $t_+ = t_- = 0.5$;
- solubilitate nelimitată în solventul de lucru;
- compatibilitate chimică cu soluția de analizat.

Sărurile binare de tipul CA (unde $C^+ = K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+$ și $A^- = Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-$), care sunt uzuale și fiabile în apa pură datorită proprietății lor de echitransfer ($t_{C^+} \approx t_{A^-}$), pot pierde această proprietate în solvenți apoși – organici. Această constatare conduce la necesitatea de a găsi și caracteriza noi punți de sare CA, de a stabili proprietățile lor de echitransfer, permițând astfel determinarea numerelor de transport a sărurilor „candidate” prin metoda modificată a forței electromotoare a „celulei galvanice cu transport”[6,7].

„Celula galvanică cu transport” utilizată experimental, având forța electromotoare E_A , poate fi descrisă generic astfel:



unde, concret, A reprezintă un electrod de ordinul doi (AgCl) reversibil la anionul A^- (halogenură) și CA este o halogenură alcalină de molalitate $m_2 > m_1$.

Așa cum se specifică în capitolul III al primei părți, forța electromotoare E_A a „celulei cu transport” (III.11) trebuie să fie combinată cu forța electromotoare E_{MAX} a „celulei duble fără transport”, în care C este un electrod reversibil al cationului C^+ :



Măsurarea valorilor lui E_{MAX} este realizată în paralel folosind aceleași molalități $m_2 > m_1$ utilizate pentru determinarea forței electromotoare E_A a celulei cu transport (III.11). Valoarea lui $m_1 =$ constantă, iar valoarea lui $m_2 =$ variabilă și se obțin întotdeauna valori $E_{MAX} \geq E_A$.

Numărul de transport obținut din această combinație de pile este acel t_{C^+} al cationului C^+ al electrolitului CA, în baza următoarei ecuații termodinamice:

$$dE_A / dE_{MAX} = t_C \quad (III.13)$$

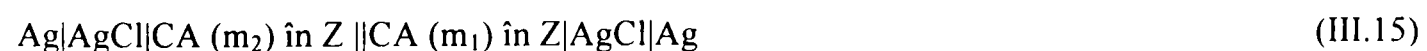
supusă condiției:

$$t_C + t_A = 1 \quad (III.14)$$

Limita pentru $m_2 = 0$ a tangentei la graficul de dependență $E_A = f(E_{MAX})$ furnizează valoarea limită t_C^0 a numărului de transport cationic, adică $t_C^0 = \text{Lim}(dE_A/dE_{MAX})$. Deoarece graficul $E_A = f(E_{MAX})$ este întotdeauna rectiliniu pentru toate sărurile studiate și pe întreg intervalul de molalități studiat, în baza ecuațiilor prezentate în capitolul III al primei părți se constată că tangenta limită, mai sus menționată, coincide cu tangenta experimentală ce poate fi cu ușurință determinată. Așadar, în limita incertitudinilor experimentale, pe întreg intervalul de molalități studiate numărul de transport este constant și coincide cu pante drepte experimentale obținute.

Continuând studiile efectuate de grupul de cercetare din laboratorul de Chimie Fizică și Electrochimie al Universității din Milano-Italia, unul din obiectivele prezentei lucrări a fost determinarea numerelor de transport a clorurilor de metale alcaline și de amoniu, CA, în N-Metilacetamidă și amestec N-Metilacetamidă + Apă în vederea identificării compusului cu cele mai bune proprietăți de punte de sare [8].

În acest scop, diferența de potențial reversibil E_A a celulei (III.11)



este măsurată la 298.15 K (pentru N-Metilacetamidă + Apă) și la 303.15 K (pentru N-Metilacetamidă) la diverse molalități m_2 de CA variabile în intervalul 0.002 - 0.025 mol kg⁻¹ și m_1 constantă, în vederea obținerii numerelor de transport corespunzătoare.

Valorile diferențelor de potențial E_A împreună cu valorile corespunzătoare E_{MAX} și valorile coeficienților de activitate molală γ_2 sunt prezentate tabelar pentru fiecare situație studiată.

Prelucrarea datelor experimentale și reprezentarea grafică s-a realizat cu ajutorul programului Microsoft Excel. Graficele ce urmează fiecărui tabel prezintă rezultatele experimentale, dreptele de regresie liniară trasate în vederea determinării numerelor de transport, precum și ecuațiile de regresie liniară.

III.1. CARACTERIZAREA PUNȚILOR DE SARE ÎN N-METILACETAMIDĂ

Tabelul III.10. Diferența de potențial E_A la 303.15 K, împreună cu valoarea corespunzătoare a lui E_{MAX} la diferite valori ale molalității m_2 a NH_4Cl în N-metilacetamidă precum și valorile coeficienților de activitate molală γ_2 pentru o molalitate fixă $m_1=0.01$ mol kg⁻¹ și o valoare $\gamma_1=0.969$.

NH₄Cl	$m_1 = 0.01$ mol kg⁻¹; $\gamma_1 = 0.969$; $a_0 = 3 \cdot 10^{-8}$; $T = 303.15$ K, $\rho = 0.9503$ kg dm⁻³; $\epsilon = 178.9$						
	m_2/(mol kg⁻¹)	0.002	0.005	0.007	0.01	0.015	0.02
E_A/V cu transport	-0.04265	-0.01925	-0.01210	0.00029	0.00795	0.01500	0.01862
E_A/V fără transport	-0.03791	-0.01601	-0.01172	0.00002	0.00811	0.01321	0.01769
E_{MAX}/V	-0.08283	-0.03530	-0.01790	0	0.02091	0.03562	0.04694
γ_2	0.986	0.977	0.973	0.969	0.962	0.956	0.951

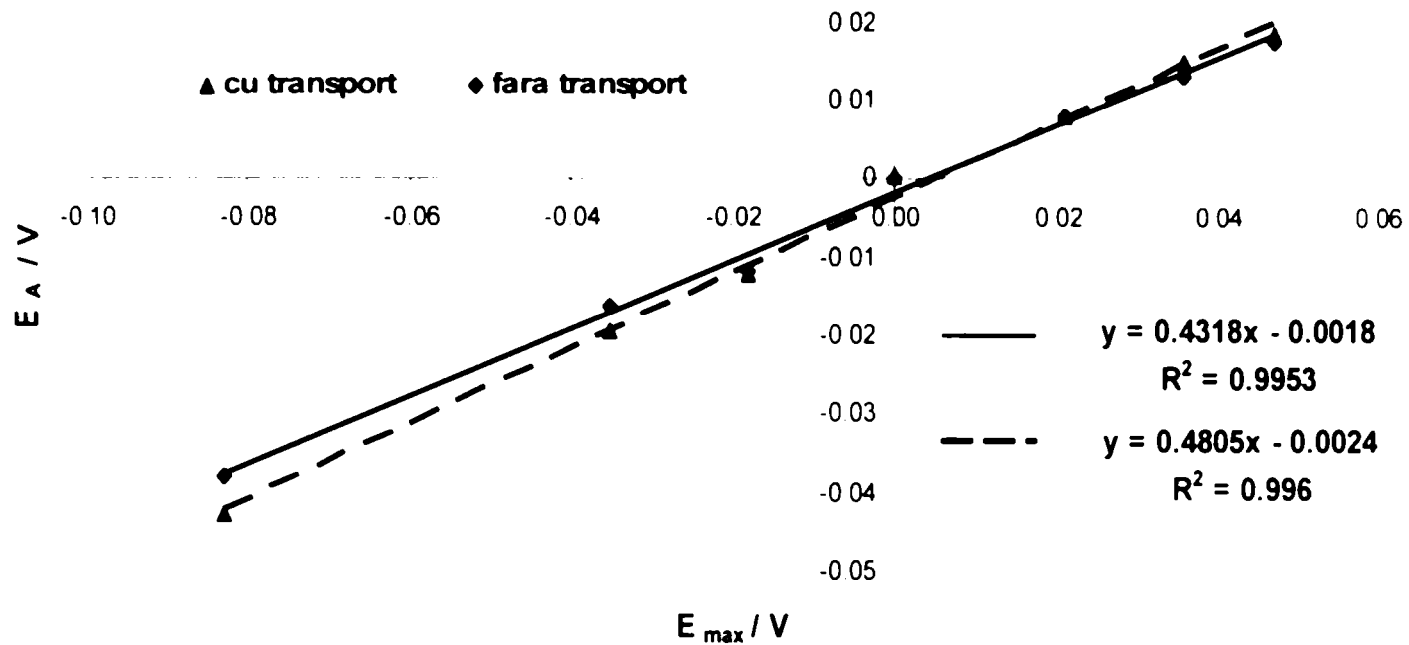


Figura III.10. Determinarea numerelor de transport cationice $t_{c}^0 = dE_A/dE_{MAX}$, pentru NH_4Cl în N-Metilacetamidă la temperatura de $30^\circ C$

Valorile numerelor de transport pentru *cationul* NH_4^+ împreună cu valorile coeficienților de corelație R^2 sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.11. Valorile numerelor de transport pentru cationul NH_4^+

NH_4Cl	t_{c}^0 - cu transport	t_{c}^0 - fără transport
		0.4805
Coeficient de corelație – R^2	0.9960	0.9953

Tabelul III.12. Diferența de potențial E_A la $303.15 K$, împreună cu valoarea corespunzătoare a lui E_{MAX} la diferite valori ale molalității m_2 a $NaCl$ în N-Metilacetamidă precum și valorile coeficienților de activitate molală γ_2 pentru o molalitate fixă $m_1=0.01 mol kg^{-1}$ și o valoare $\gamma_1= 0.969$.

$NaCl$	$m_1 = 0.01 mol kg^{-1}; \gamma_1 = 0.969; a_0 = 4.68 \cdot 10^{-8};$ $T = 303.15 K, \rho = 0.9503 kg dm^{-3}; \epsilon = 178.9$					
	$M_2/(mol kg^{-1})$	0.002	0.003	0.007	0.01	0.015
E_A/V cu transport	-0.03255	-0.02152	-0.00760	0.00079	0.01086	0.01697
E_A/V fără transport	-0.03062	-0.02114	-0.00725	0.00039	0.00982	0.01685
E_{MAX}/V	-0.08240	-0.06326	-0.01802	0	0.02086	0.03557
γ_2	0.985	0.983	0.974	0.969	0.962	0.957

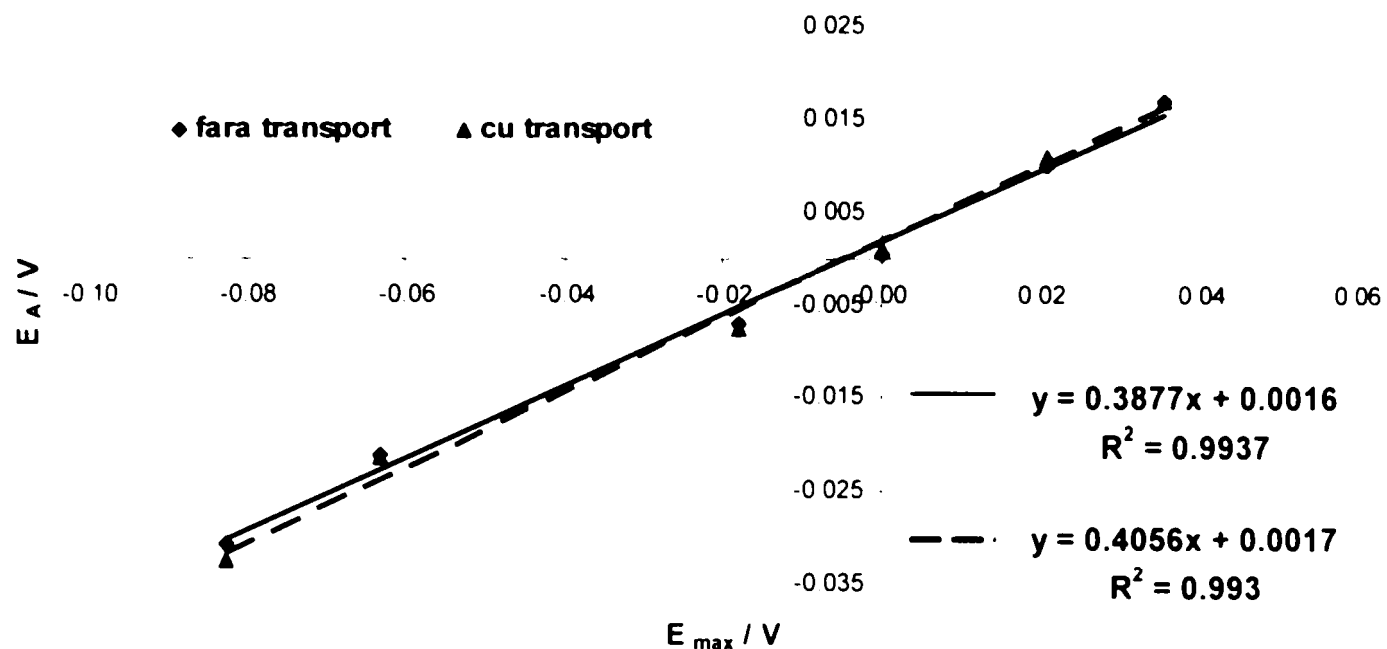


Figura III.11. Determinarea numerelor de transport cationice $t_{c+}^0 = dE_A/dE_{MAX}$, pentru NaCl în N-Metilacetamidă la temperatura de 30°C

Valorile numerelor de transport pentru *cationul* Na^+ împreună cu valorile coeficienților de corelație R^2 sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.13. Valorile numerelor de transport pentru cationul Na^+

NaCl	t_{c+}^0 - cu transport	t_{c+}^0 - fără transport
	0.4056	0.3877
Coeficient de corelație – R^2	0.9930	0.9937

Tabelul III.14. Diferența de potențial E_A la 303.15 K, împreună cu valoarea corespunzătoare a lui E_{MAX} la diferite valori ale molalității m_2 a LiCl în N-Metilacetamidă precum și valorile coeficienților de activitate molală γ_2 pentru o molalitate fixă $m_1=0.01 \text{ mol kg}^{-1}$ și o valoare $\gamma_1= 0.969$.

LiCl	$m_1 = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}; \gamma_1 = 0.969; a_0 = 4.68 \cdot 10^{-8};$ $T = 303.15 \text{ K}, \rho = 0.9503 \text{ kg dm}^{-3}; \epsilon = 178.9$								
	$m_2/(\text{mol kg}^{-1})$	0.002	0.003	0.005	0.007	0.01	0.015	0.02	0.025
E_A/V cu transport	-0.03436	-0.02465	-0.01460	-0.00918	0.00030	0.00746	0.01452	0.01860	
E_A/V fără transport	-0.03357	-0.02494	-0.01372	-0.00961	0.00036	0.00589	0.01444	0.01864	
E_{MAX}/V	-0.08295	-0.06302	-0.03623	-0.01792	0	0.02095	0.03570	0.04682	
γ_2	0.986	0.983	0.978	0.974	0.969	0.962	0.957	0.952	

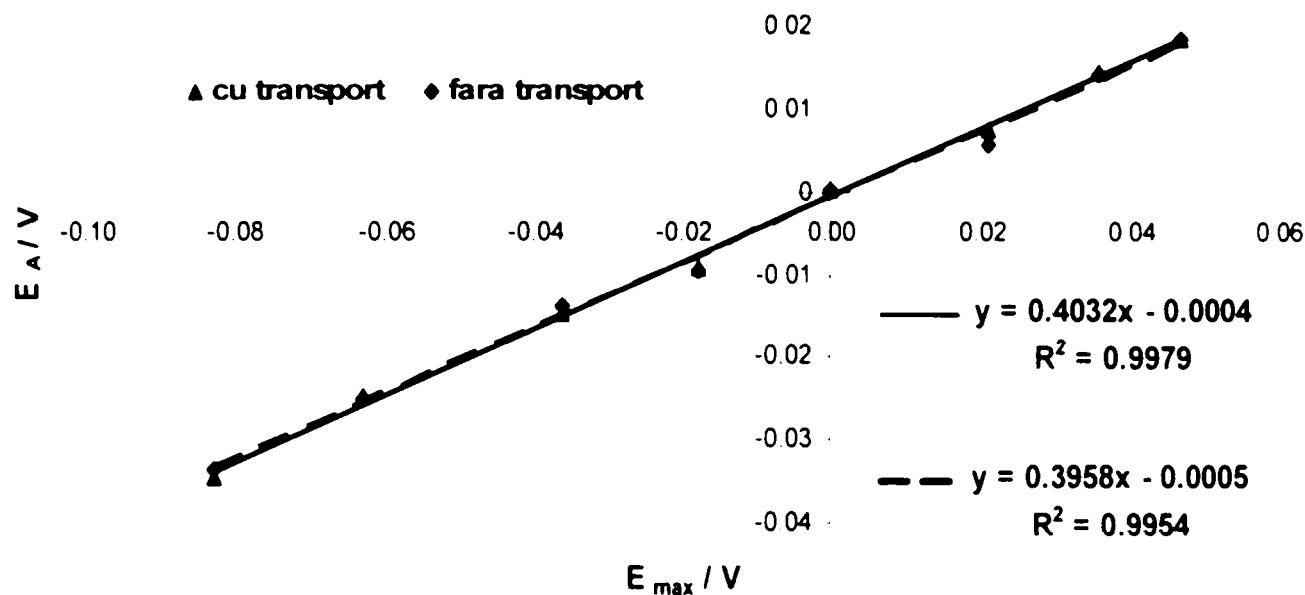


Figura III.12. Determinarea numerelor de transport cationice $t_{Li^+}^0 = dE_A/dE_{MAX}$, pentru LiCl în N-metilacetamidă la temperatura de 30°C

Valorile numerelor de transport pentru cationul Li^+ împreună cu valorile coeficienților de corelație R^2 sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.15. Valorile numerelor de transport pentru cationul Li^+

LiCl	$t_{Li^+}^0$ - cu transport	$t_{Li^+}^0$ - fără transport
		0.3958
Coeficient de corelație – R^2	0.9954	0.9979

Tabelul III.16. Diferența de potențial E_A la 303.15 K, împreună cu valoarea corespunzătoare a lui E_{MAX} la diferite valori ale molalității m_2 a KCl în N-Metilacetamidă precum și valorile coeficienților de activitate molală γ_2 pentru o molalitate fixă $m_1=0.004 \text{ mol kg}^{-1}$ și o valoare $\gamma_1=0.980$.

KCl	$m_1 = 0.004 \text{ mol kg}^{-1}; \gamma_1 = 0.980; a_0 = 4.68 \cdot 10^{-8};$ $T = 303.15 \text{ K}, \rho = 0.9503 \text{ kg dm}^{-3}; \epsilon = 178.9$					
	$m_2/(\text{mol kg}^{-1})$	0.0005	0.001	0.002	0.003	0.004
E_A/V cu transport	-0.04955	-0.02951	-0.01506	-0.00506	0.00075	0.00647
E_A/V fără transport	-0.0457	-0.02880	-0.01474	-0.00282	0.00052	0.00551
E_{MAX}/V	-0.11125	-0.06989	-0.03562	-0.01404	0	0.01251
γ_2	0.993	0.990	0.986	0.982	0.980	0.977

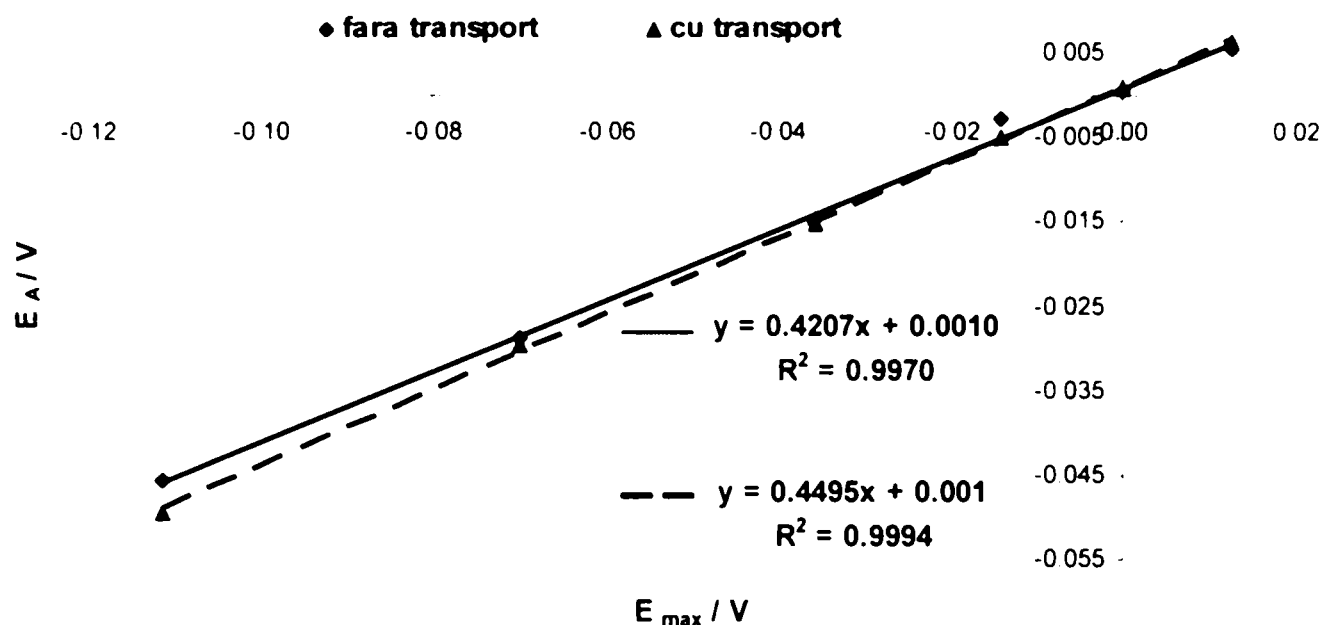


Figura III.13. Determinarea numerelor de transport cationice $t_{c^+}^0 = dE_A/dE_{MAX}$, pentru KCl în N-Metilacetamidă la temperatura de 30°C

Valorile numerelor de transport pentru cationul K^+ împreună cu valorile coeficienților de corelație R^2 sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.17. Valorile numerelor de transport pentru cationul K^+

KCl	$t_{c^+}^0$ - cu transport	$t_{c^+}^0$ - fără transport
		0.4495
Coeficient de corelație – R^2	0.9994	0.9970

Tabelul III.18. Diferența de potențial E_A la 303.15 K, împreună cu valoarea corespunzătoare a lui E_{MAX} la diferite valori ale molalității m_2 a CsCl în N-Metilacetamidă precum și valorile coeficienților de activitate molală γ_2 pentru o molalitate fixă $m_1=0.004 \text{ mol kg}^{-1}$ și o valoare $\gamma_1 = 0.980$.

CsCl	$m_1 = 0.004 \text{ mol kg}^{-1}; \gamma_1 = 0.980; a_0 = 4.68 \cdot 10^{-8};$ $T = 303.15 \text{ K}, \rho = 0.9503 \text{ kg dm}^{-3}; \epsilon = 178.9$					
	$m_2/(\text{mol kg}^{-1})$	0.0005	0.001	0.002	0.003	0.004
E_A/V cu transport	-0.04828	-0.03100	-0.01800	-0.00647	0.00043	0.00371
E_A/V fără transport	-0.04335	-0.02455	-0.01694	-0.00627	0.00008	0.00540
E_{MAX}/V	-0.10662	-0.07037	-0.03725	-0.01459	0	0.01091
γ_2	0.992	0.989	0.985	0.982	0.980	0.977

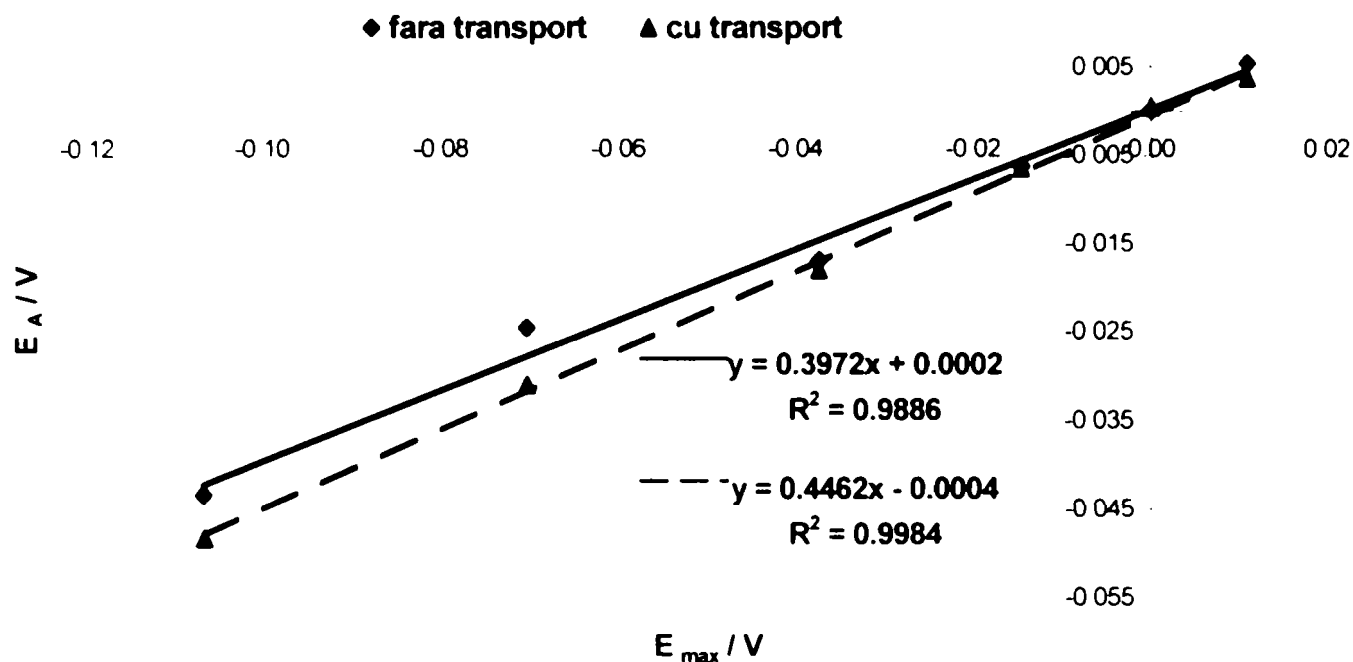


Figura III.14. Determinarea numerelor de transport cationice $t_{c}^0 = dE_A/dE_{MAX}$, pentru CsCl în N-Metilacetamidă la temperatura de 30°C

Valorile numerelor de transport pentru cationul Cs^+ împreună cu valorile coeficienților de corelație R^2 sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.19. Valorile numerelor de transport pentru cationul Cs^+

CsCl	t_{c}^0 - cu transport	t_{c}^0 - fără transport
		0.4462
Coeficient de corelație – R^2	0.9984	0.9886

Tabelul III.20. Diferența de potențial E_A la 303.15 K, împreună cu valoarea corespunzătoare a lui E_{MAX} la diferite valori ale molalității m_2 a RbCl în N-Metilacetamidă precum și valorile coeficienților de activitate molală γ_2 pentru o molalitate fixă $m_1=0.004 \text{ mol kg}^{-1}$ și o valoare $\gamma_1 = 0.980$.

RbCl	$m_1 = 0.004 \text{ mol kg}^{-1}; \gamma_1 = 0.980; a_0 = 4.68 \cdot 10^{-8};$ $T = 303.15 \text{ K}, \rho = 0.9503 \text{ kg dm}^{-3}; \epsilon = 178.9$			
$m_2/(\text{mol kg}^{-1})$	0.0005	0.002	0.003	0.004
E_A/V cu transport	-0.04174	-0.01524	-0.00451	0.00032
E_A/V fără transport	-0.04342	-0.01804	-0.00731	0.00023
E_{MAX}/V	-0.10628	-0.03587	-0.01427	0
γ_2	0.993	0.986	0.982	0.980

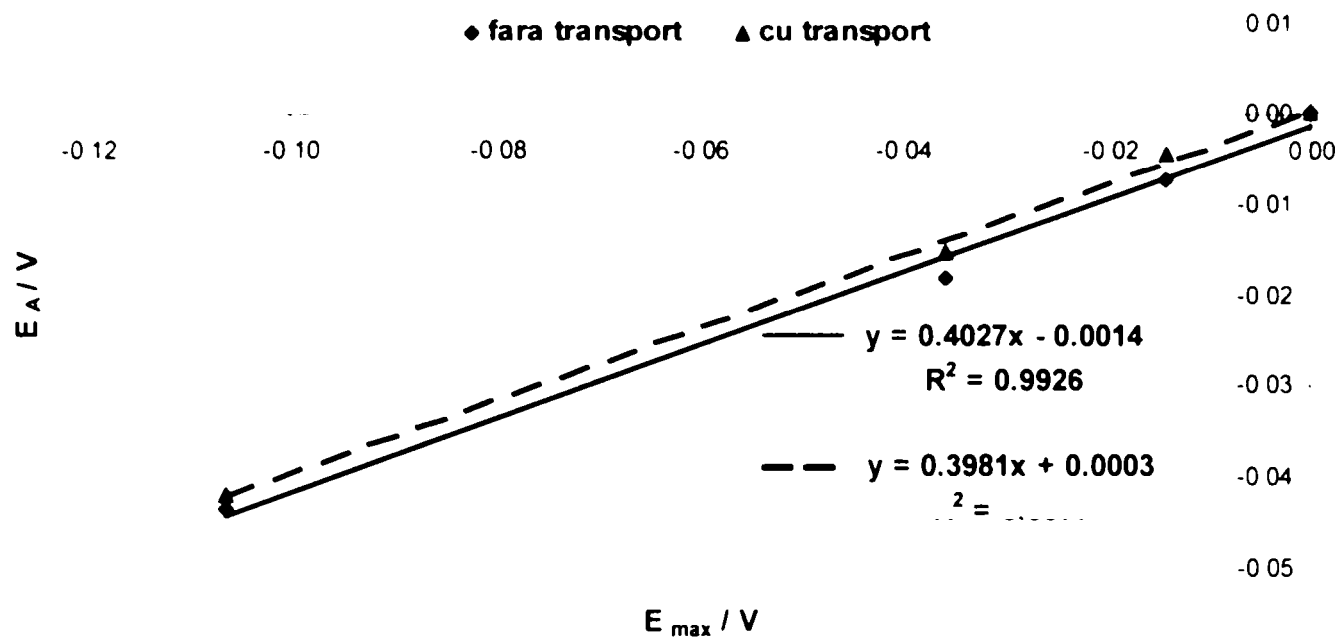


Figura III.15. Determinarea numerelor de transport cationice $t_{c^+}^0 = dE_A/dE_{MAX}$, pentru **RbCl** în N-Metilacetamidă la temperatura de **30°C**

Valorile numerelor de transport pentru *cationul* Rb^+ împreună cu valorile coeficienților de corelație R^2 sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.21. Valorile numerelor de transport pentru cationul Rb^+

RbCl	$t_{c^+}^0$ - cu transport	$t_{c^+}^0$ - fără transport
		0.3981
Coeficient de corelație – R^2	0.9977	0.9926

III.2. CARACTERIZAREA PUNȚILOR DE SARE ÎN SOLVENT MIXT

N-METILACETAMIDĂ + APĂ ($w = 0.5$)

Tabelul III.22. Diferența de potențial E_A la 298.15 K, împreună cu valoarea corespunzătoare a lui E_{MAX} la diferite valori ale molalității m_2 a NH_4Cl într-un amestec N-Metilacetamidă + Apă cu $w = 0.5$ precum și valorile coeficienților de activitate molală γ_2 pentru o molalitate fixă $m_1 = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$ și o valoare $\gamma_1 = 0.912$.

NH ₄ Cl	$m_1 = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}; \gamma_1 = 0.912; a_0 = 3.7 \cdot 10^{-8};$ $T = 298.15 \text{ K}, \rho = 0.9998 \text{ kg dm}^{-3}; \epsilon = 86.6$								
	$m_2 / (\text{mol kg}^{-1})$	0.002	0.003	0.005	0.007	0.01	0.015	0.02	0.025
E_A/V cu transport	-0.04051	-0.03009	-0.01737	-0.00957	-0.00036	0.01036	0.01806	0.02312	
E_A/V fără transport	-0.02928	-0.02611	-0.01452	-0.00794	-0.00021	0.00970	0.01654	0.02162	
E_{MAX}/V	-0.07856	-0.05924	-0.03354	-0.01764	0	0.01990	0.03394	0.04473	
γ_2	0.957	0.948	0.935	0.925	0.912	0.895	0.882	0.870	

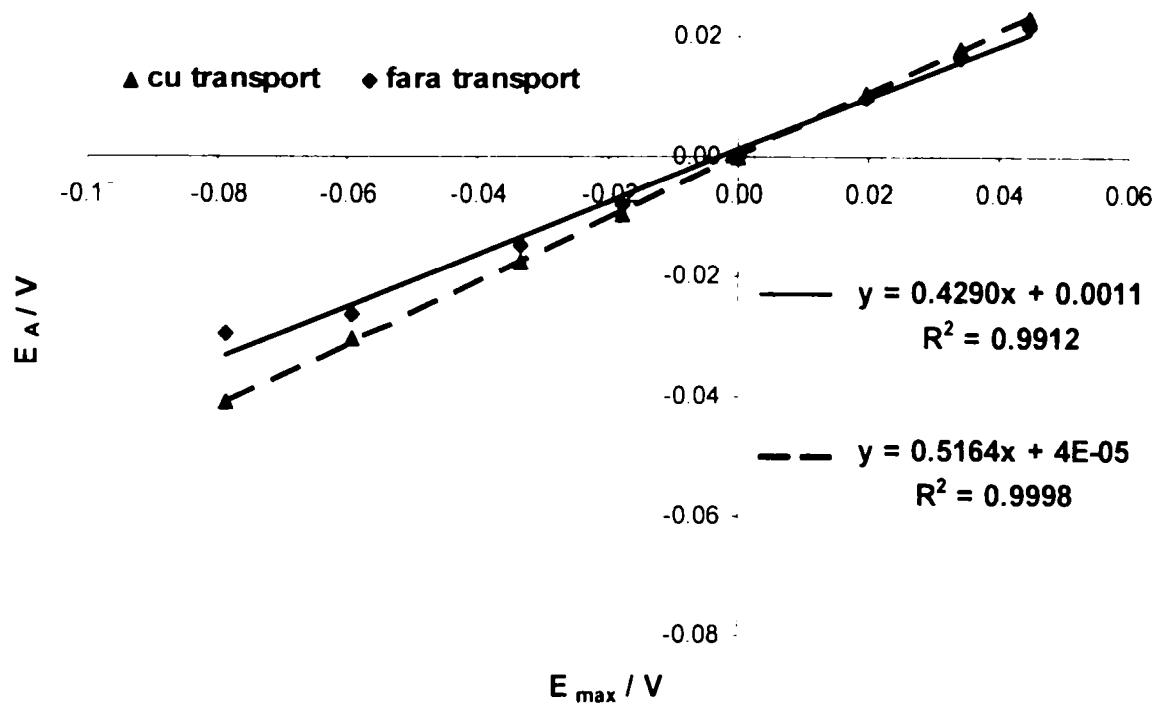


Figura III.16. Determinarea numerelor de transport cationice $t_{Cl}^0 = dE_A/dE_{MAX}$, pentru NH_4Cl într-un amestec N-Metilacetamidă + Apă cu $w = 0.5$, la temperatura de 25°C

Valorile numerelor de transport pentru *cationul* NH_4^+ împreună cu valorile coeficienților de corelație R^2 sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.23. Valorile numerelor de transport pentru cationul NH_4^+

NH_4Cl	$t_{c^+}^0$ - cu transport	$t_{c^+}^0$ - fără transport
		0.5164
Coeficient de corelație - R^2	0.9998	0.9912

Tabelul III.24. Diferența de potențial E_A la 298.15 K, împreună cu valoarea corespunzătoare a lui E_{MAX} la diferite valori ale molalității m_2 a NaCl într-un amestec N-Metilacetamidă + Apă cu $w = 0.5$ precum și valorile coeficienților de activitate molală γ_2 pentru o molalitate fixă $m_1=0.01 \text{ mol kg}^{-1}$ și o valoare $\gamma_1 = 0.912$.

NaCl	$m_1 = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}; \gamma_1 = 0.912; a_0 = 4 \cdot 10^{-8};$ $T = 298.15 \text{ K}, \rho = 0.9998 \text{ kg dm}^{-3}; \epsilon = 86.6$								
	$m_2/(\text{mol kg}^{-1})$	0.002	0.003	0.005	0.007	0.01	0.015	0.02	0.025
E_A/V cu transport	-0.03733	-0.02853	-0.01618	-0.00903	-0.00008	0.00913	0.01589	0.02124	
E_A/V fără transport	-0.02801	-0.02322	-0.01658	-0.00825	-0.00004	0.00802	0.01523	0.02024	
E_{MAX}/V	-0.07829	-0.05924	-0.03387	-0.01721	0	0.01974	0.03396	0.04483	
γ_2	0.957	0.949	0.935	0.925	0.912	0.896	0.883	0.872	

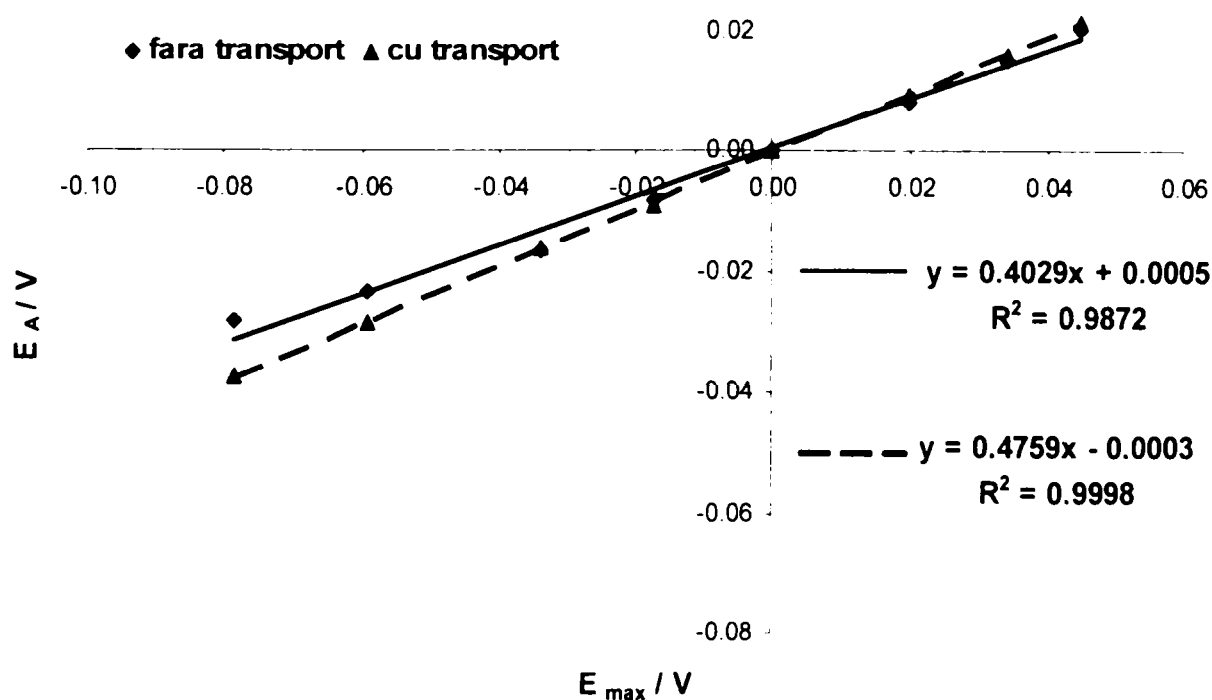


Figura III.17. Determinarea numerelor de transport cationice $t_{c^+}^0 = dE_A/dE_{\text{MAX}}$, pentru NaCl într-un amestec N-metilacetamidă + Apă cu $w = 0.5$, la temperatura de 25°C

Valorile numerelor de transport pentru cationul Na^+ împreună cu valorile coeficienților de corelație R^2 sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.25. Valorile numerelor de transport pentru cationul Na⁺

NaCl	$t_{c..}^0$ - cu transport	$t_{c..}^0$ - fără transport
		0.4759
Coeficient de corelație – R ²	0.9998	0.9872

Tabelul III.26. Diferența de potențial E_A la 298.15 K, împreună cu valoarea corespunzătoare a lui E_{MAX} la diferite valori ale molalității m_2 a LiCl într-un amestec N-metilacetamidă + Apă cu $w = 0.5$ precum și valorile coeficienților de activitate molală γ_2 pentru o molalitate fixă $m_1=0.01 \text{ mol kg}^{-1}$ și o valoare $\gamma_1=0.912$.

LiCl	$m_1 = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}; \gamma_1 = 0.912; a_0 = 4.3 \cdot 10^{-8};$ $T = 298.15 \text{ K}, \rho = 0.9998 \text{ kg dm}^{-3}; \varepsilon = 86.6$								
	$m_2 / (\text{mol kg}^{-1})$	0.002	0.003	0.005	0.007	0.01	0.015	0.02	0.025
E_A/V cu transport	-0.03123	-0.02576	-0.01388	-0.00723	-0.00007	0.00583	0.01274	0.01621	
E_A/V fără transport	-0.03414	-0.02977	-0.01405	-0.00873	-0.00009	0.00501	0.015501	0.01837	
E_{MAX}/V	-0.07789	-0.05831	-0.03466	-0.01673	0	0.01951	0.03361	0.04487	
γ_2	0.957	0.948	0.936	0.925	0.912	0.897	0.884	0.873	

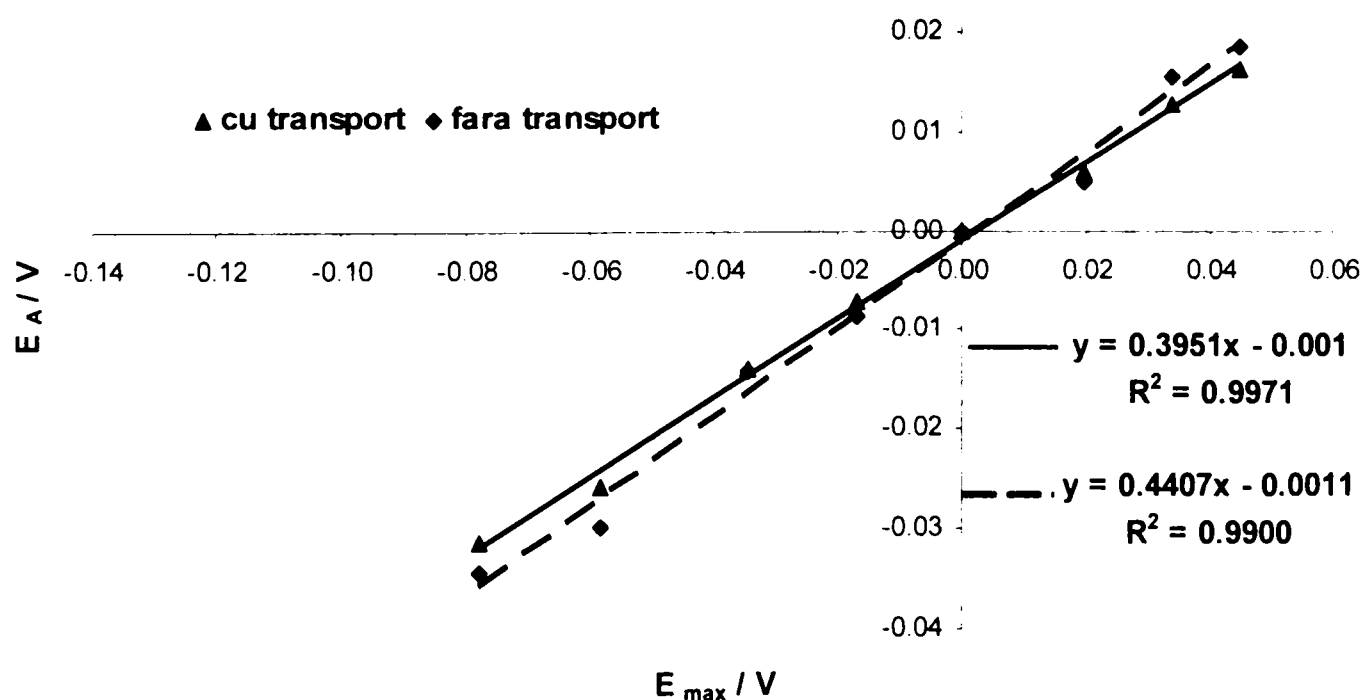


Figura III.18. Determinarea numerelor de transport cationice $t_{c..}^0 = dE_A/dE_{MAX}$, pentru LiCl într-un amestec N-metilacetamidă + Apă cu $w = 0.5$, la temperatura de 25°C

Valorile numerelor de transport pentru cationul Li^+ împreună cu valorile coeficienților de corelație R^2 sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.27. Valorile numerelor de transport pentru cationul Li⁺

LiCl	$t_{Li^+}^0$ - cu transport	$t_{Li^+}^0$ - fără transport
		0.4407
Coeficient de corelație - R ²	0.9900	0.9971

Tabelul III.28. Diferența de potențial E_A la 298.15 K, împreună cu valoarea corespunzătoare a lui E_{MAX} la diferite valori ale molalității m_2 a KCl într-un amestec N-Metilacetamidă + Apă cu $w = 0.5$ precum și valorile coeficienților de activitate molală γ_2 pentru o molalitate fixă $m_1=0.01 \text{ mol kg}^{-1}$ și o valoare $\gamma_1=0.912$.

KCl	$m_1 = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}; \gamma_1 = 0.912; a_0 = 3.6 \cdot 10^{-8};$ $T = 298.15 \text{ K}, \rho = 0.9998 \text{ kg dm}^{-3}; \epsilon = 86.6$								
	$m_2/(\text{mol kg}^{-1})$	0.002	0.003	0.005	0.007	0.01	0.015	0.02	0.025
E_A/V cu transport	-0.04079	-0.03215	-0.01909	-0.00929	-0.00011	0.00996	0.01333	0.01706	
E_A/V fără transport	-0.03572	-0.02979	-0.01643	-0.00885	-0.00012	0.00891	0.01031	0.01539	
E_{MAX}/V	-0.07883	-0.05946	-0.03425	-0.01780	0	0.01976	0.03376	0.04461	
γ_2	0.957	0.949	0.935	0.925	0.912	0.895	0.881	0.870	

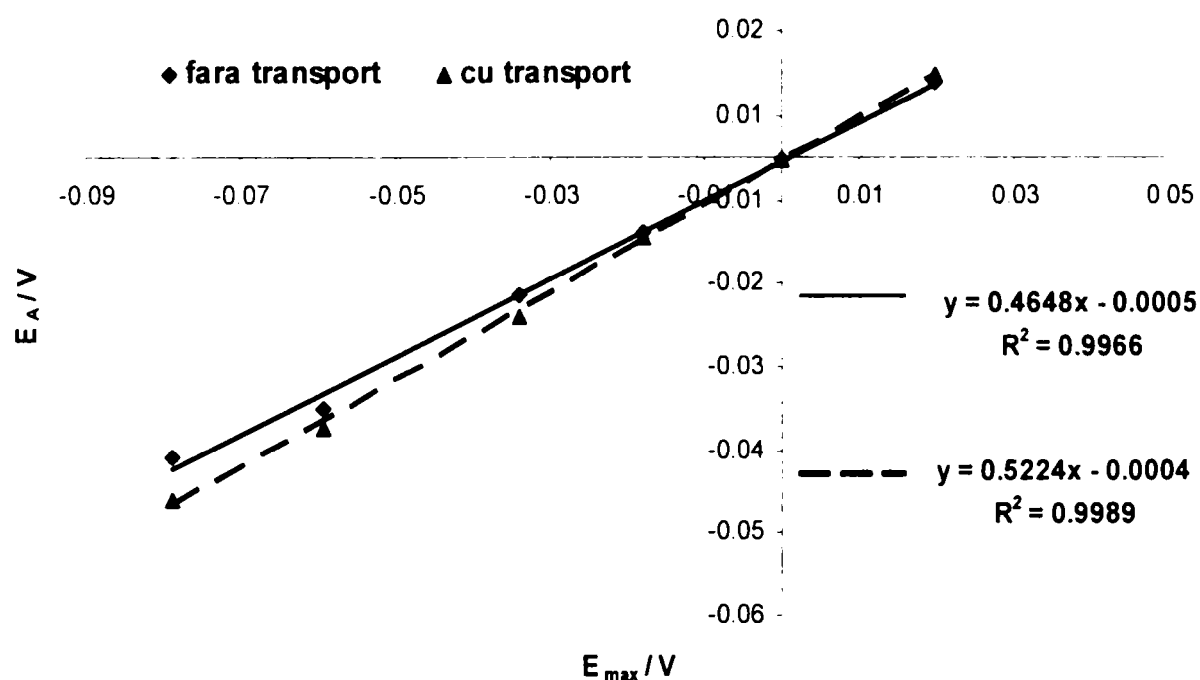


Figura III.19. Determinarea numerelor de transport cationice $t_{Li^+}^0 = dE_A/dE_{MAX}$, pentru KCl într-un amestec N-Metilacetamidă + Apă cu $w = 0.5$, la temperatura de 25°C

Valorile numerelor de transport pentru cationul K^+ împreună cu valorile coeficienților de corelație R^2 sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.29. Valorile numerelor de transport pentru cationul K⁺

KCl	t_{c}^0 - cu transport	t_{c}^0 - fără transport
		0.4855
Coeficient de corelație – R ²	0.9935	0.9909

Tabelul III.30. Diferența de potențial E_A la 298.15 K, împreună cu valoarea corespunzătoare a lui E_{MAX} la diferite valori ale molalității m_2 a CsCl într-un amestec N-Metilacetamidă + Apă cu $w = 0.5$ precum și valorile coeficienților de activitate molală γ_2 pentru o molalitate fixă $m_1=0.01 \text{ mol kg}^{-1}$ și o valoare $\gamma_1=0.912$.

CsCl	$m_1 = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}; \gamma_1 = 0.912; a_0 = 3 \cdot 10^{-8};$ $T = 298.15 \text{ K}, \rho = 0.9998 \text{ kg dm}^{-3}; \epsilon = 86.6$								
	$m_2/(\text{mol kg}^{-1})$	0.002	0.003	0.005	0.007	0.01	0.015	0.02	0.025
E_A/V cu transport	-0.04313	-0.03165	-0.01830	-0.00976	-0.00006	0.00998	0.01767	0.02377	
E_A/V fără transport	-0.03589	-0.02814	-0.01669	-0.00936	-0.00009	0.00935	0.01683	0.02288	
E_{MAX}/V	-0.08063	-0.05949	-0.03430	-0.01769	0	0.01977	0.03379	0.04460	
γ_2	0.957	0.948	0.934	0.924	0.912	0.893	0.879	0.867	

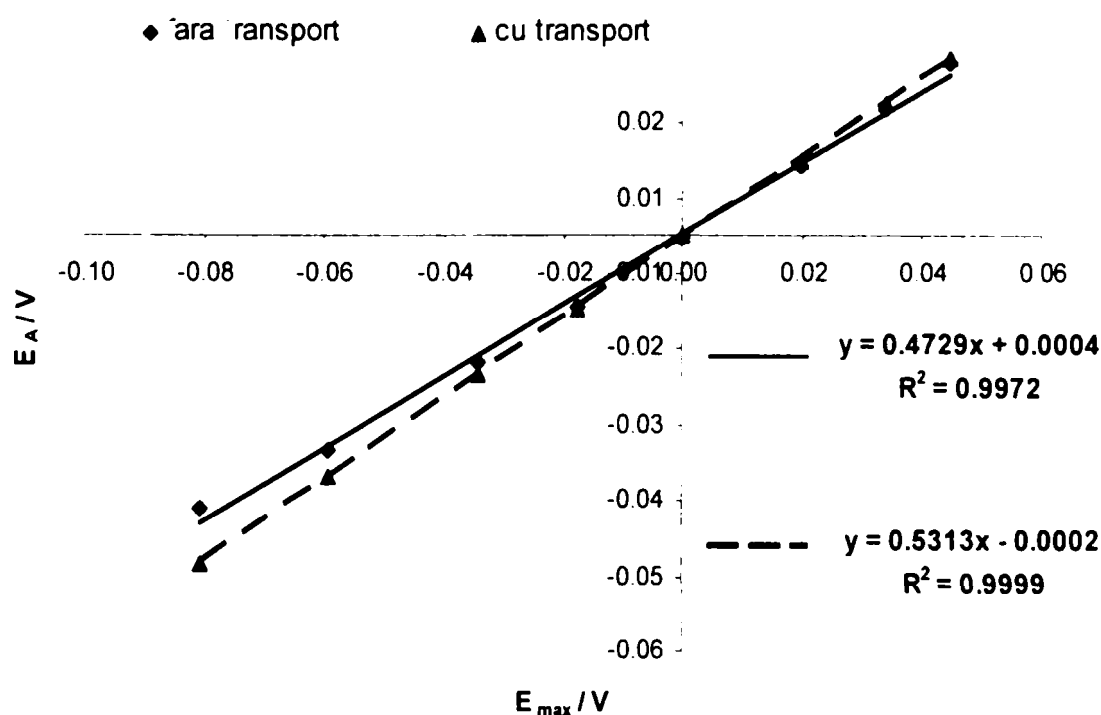


Figura III.20. Determinarea numerelor de transport cationice $t_{c}^0 = dE_A/dE_{MAX}$, pentru CsCl într-un amestec N-metilacetamidă + Apă cu $w = 0.5$, la temperatura de 25°C

Valorile numerelor de transport pentru cationul Cs⁺ împreună cu valorile coeficienților de corelație R² sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.31. Valorile numerelor de transport pentru cationul Cs⁺

CsCl	t_{Cs}^0 - cu transport	t_{Cs}^0 - fără transport
		0.5313
Coeficient de corelație – R ²	0.9999	0.9972

Tabelul III.32. Diferența de potențial E_A la 298.15 K, împreună cu valoarea corespunzătoare a lui E_{MAX} la diferite valori ale molalității m_2 a RbCl într-un amestec N-Metilacetamidă + Apă cu $w = 0.5$ precum și valorile coeficienților de activitate molală γ_2 pentru o molalitate fixă $m_1=0.01 \text{ mol kg}^{-1}$ și o valoare $\gamma_1=0.912$.

RbCl	$m_1 = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}; \gamma_1 = 0.912; a_0 = 3.5 \cdot 10^{-8};$ $T = 298.15 \text{ K}, \rho = 0.9998 \text{ kg dm}^{-3}; \epsilon = 86.6$								
	$m_2 / (\text{mol kg}^{-1})$	0.002	0.003	0.005	0.007	0.01	0.015	0.02	0.025
E_A/V cu transport	-0.04137	-0.03119	-0.01853	-0.01010	0.00006	0.00925	0.01695	0.02333	
E_A/V fără transport	-0.03694	-0.02945	-0.01666	-0.00970	0.00002	0.00847	0.01676	0.02106	
E_{MAX}/V	-0.07999	-0.05945	-0.03447	-0.01744	0	0.01977	0.03384	0.04462	
γ_2	0.957	0.948	0.935	0.924	0.912	0.895	0.881	0.869	

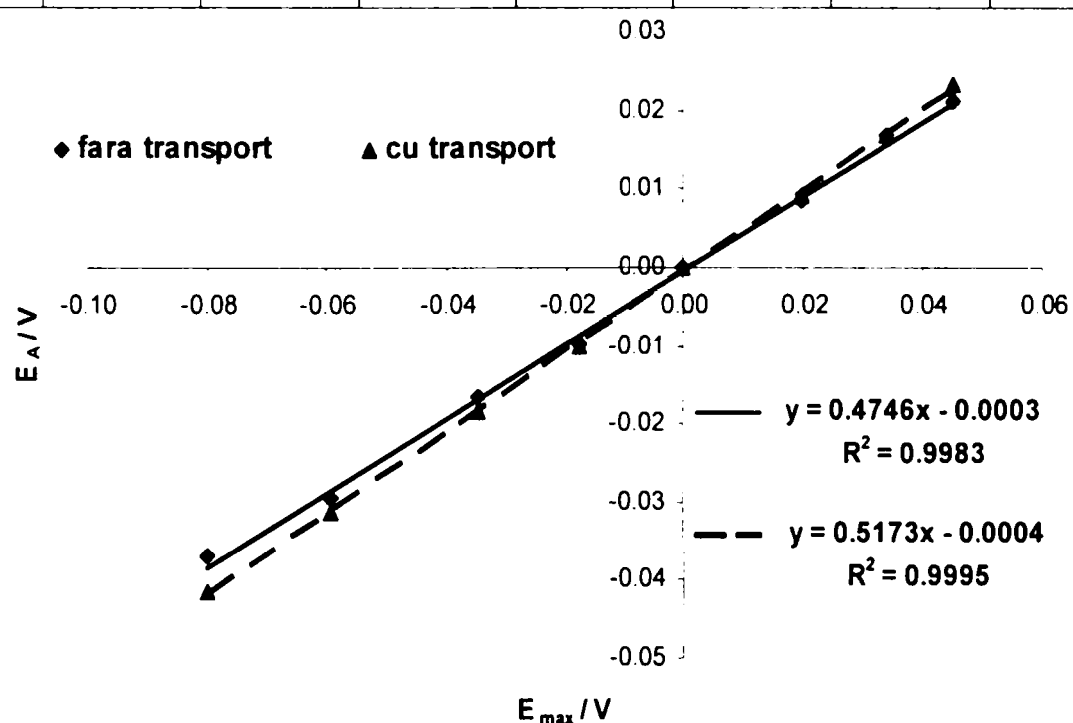


Figura III.21. Determinarea numerelor de transport cationice $t_{Cs}^0 = dE_A/dE_{MAX}$, pentru RbCl într-un amestec N-metilacetamidă + Apă cu $w = 0.5$, la temperatura de 25°C

Valorile numerelor de transport pentru cationul Rb^+ împreună cu valorile coeficienților de corelație R^2 sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.33. Valorile numerelor de transport pentru cationul Rb⁺

RbCl	t_c^0 - cu transport	t_c^0 - fără transport
		0.5173
Coeficient de corelație – R ²	0.9995	0.9983

Pentru fiecare cation în parte se compară valorile numerelor de transport pentru situația celulei cu transport cu cele pentru situația celulei fără transport, valorile corecte fiind cele pentru care valoarea coeficientului de corelație R² se apropie cel mai mult de 1.

Valorile numerelor de transport obținute în urma aplicării acestei proceduri de selectare sunt prezentate în tabelul III.34. Tot aici se prezintă razele ionice corespunzătoare cationilor studiați, raze ce influențează proprietatea de echitransfer a sărurilor studiate [9,10].

Tabelul III.34. Numerele de transport cationice la diluție infinită împreună cu razele ionice ale cationilor studiați

Cation	Raza ionică r_{c^+} , Å°	$t_{c^+}^0$ N-Metilacetamidă	$t_{c^+}^0$ w = 0.5 N-Metilacetamidă
Li ⁺	0.6	0.4032	0.3951
Na ⁺	0.95	0.3877	0.4759
K ⁺	1.33	0.4495	0.4855
NH ₄ ⁺	1.46	0.4805	0.5164
Rb ⁺	1.48	0.3981	0.5173
Cs ⁺	1.69	0.4462	0.5313

Evoluția numerelor de transport în funcție de raza fiecărui ion este prezentată în figura III.22 atât pentru N-Metilacetamidă cât și pentru N-Metilacetamidă + Apă. În același timp în figură s-a trasat și intervalul de echitransfer a cărui valoare este de ± 4 % [8].

Din figură se observă că, în situația utilizării N-Metilacetamidei pure drept solvent singurul cation pentru care numărul de transport se încadrează în intervalul de echitransfer este NH₄⁺. Pentru această situație ceilalți cationi studiați prezintă valori ale numerelor de transport mult diferite de valoarea de echitransfer, ceea ce îi exclude din lista compușilor ce pot fi utilizați drept punte de sare în acest solvent.

În cazul solventului mixt N-Metilacetamidă + Apă (w=0.5) numărul cationilor ale căror numere de transport se încadrează în domeniul de echitransfer crește. Pe lângă ionul de amoniu, condiția de echitransfer este îndeplinită și de ionii de potasiu și rubidiu.

Deasemenea, pentru acest solvent se observă că, creșterea razei ionului studiat conduce la creșterea numărului de transport.

În situația în care se dorește găsirea acelor cationi ce pot fi utilizați drept punte de sare atât pentru N-Metilacetamidă pură cât și pentru amestecuri N-Metilacetamidă + Apă, determinările experimentale efectuate conduc doar la *cationul* NH_4^+ .

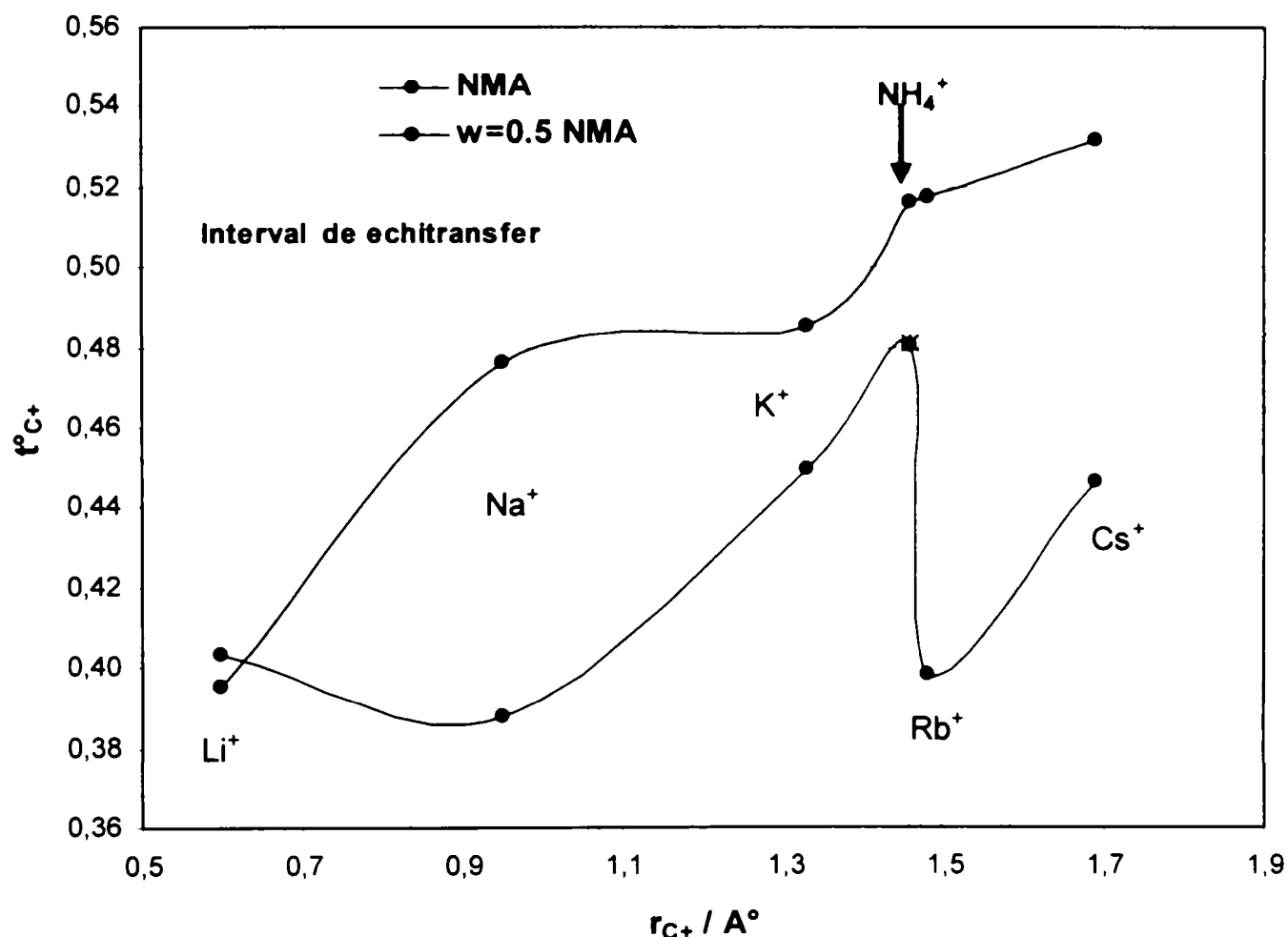


Figura III.22. Numerele de transport cationice la diluție infinită t_{C+}^0 în funcție de raza ionică r_{C+} , în N-Metilacetamidă și $w = 0.5$ N-Metilacetamidă + Apă

Pentru a găsi un cation ce poate fi utilizat drept punte de sare în cazul mai multor solvenți, datelor experimentale obținute pentru situația N-Metilacetamidei și a amestecului N-Metilacetamidă + Apă le-au fost adăugate date de literatură în ce privește valoarea numerelor de transport pentru Apă, Formamidă și diverse amestecuri Glicerină + Apă și Acetonitril + Apă. Evoluția numerelor de transport ale ionilor Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ și Cs^+ în toți acești solvenți este redată în figura III.23 în funcție de raza ionică [11].

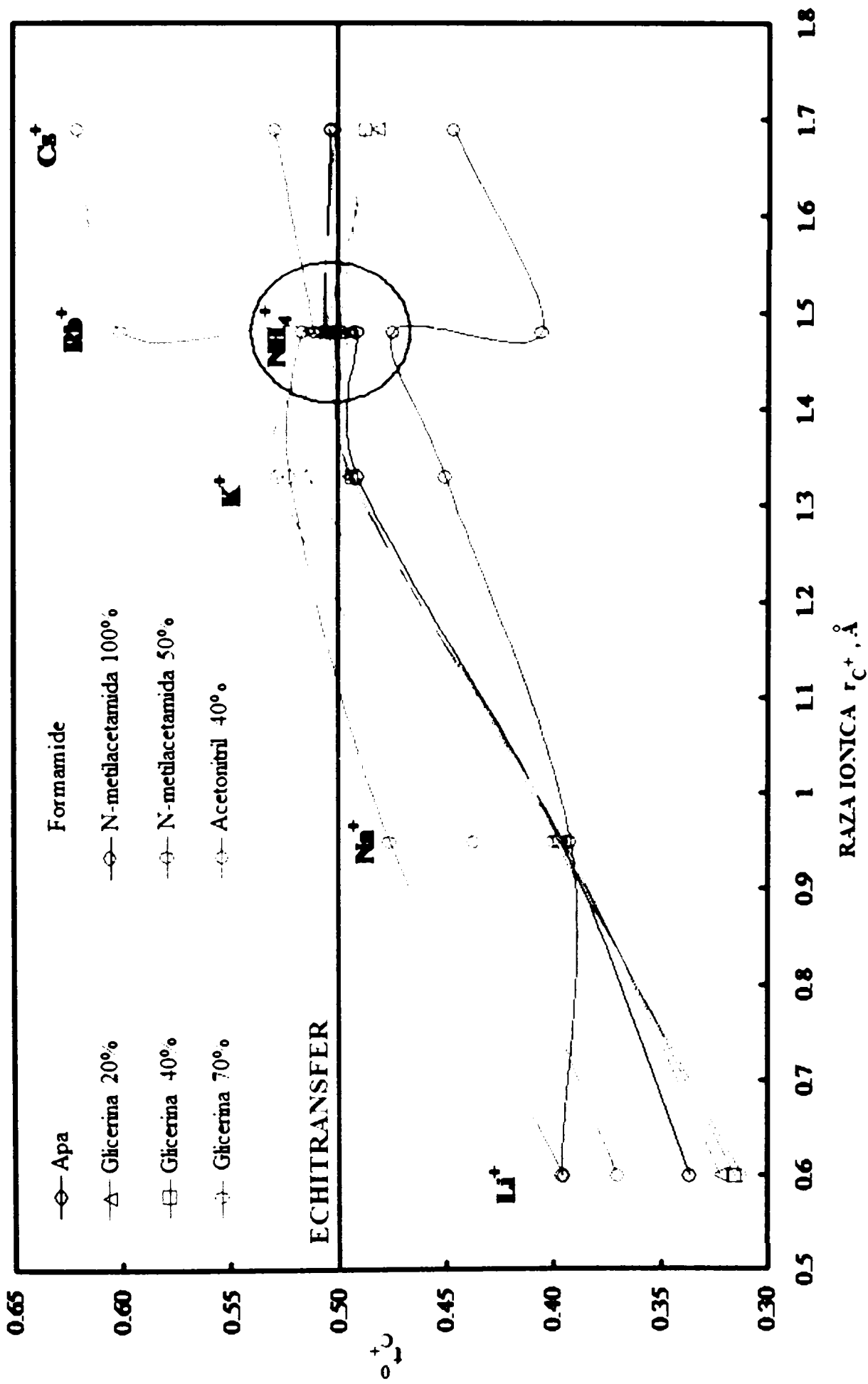


Figura III.23. Compararea numerelor de transfer la diluție infinită t_c^0 în funcție de raza ionică r_c^+ în diferite amestecuri de solvenți [11]

După cum se observă în figura III.23, numerele de transport cationice ale clorurilor metalelor alcaline și de amoniu în solvenți micști Glicerină + Apă prezintă o evoluție similară celor din apa pură depinzând de raza ionului studiat. Astfel, LiCl și NaCl prezintă valori ale numerelor de transport mult diferite de 0.5 ceea ce exclude posibilitatea de utilizare a lor drept punți de sare. Pentru ceilalți patru cationi studiați (K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+) cu raze ionice mai mari, numerele de transport se poziționează în intervalul de echitransfer 0.500 ± 0.020 . Aceste valori demonstrează un excelent nivel de echitransfer cu o deviație maximă de 4 %, deviație acceptată în mod curent.

Numerele de transport cationice ale clorurilor metalelor alcaline și de amoniu în formamidă prezintă o evoluție asemănătoare cu cele din N-Metilacetamidă pură. O altă similitudine apare între solvenții micști N-Metilacetamidă + Apă și Acetonitril + Apă.

Cea mai importantă observație care apare în urma comparațiilor realizate în figura III.23 este aceea că dintre toate sărurile studiate, doar *clorura de amoniu* satisface condiția de echitransfer în toți solvenții considerați. Din acest motiv, se recomandă utilizarea NH_4Cl ca punte de sare “intersolvent”.

Deasemenea trebuie subliniat faptul că, clorurile alcaline RbCl și CsCl care prezintă un echitransfer aproape perfect în apă, trecând în alte amestecuri de solvenți își modifică valoarea numărului de transport. În contrast, NH_4Cl , păstrează același caracter de echitransfer prezentând avantajul de a menține o solubilitate ridicată chiar în solvenți cu caracter diferit de al apei.

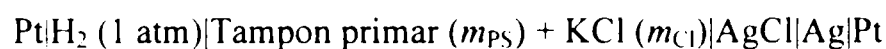
Drept urmare, NH_4Cl *poate fi considerată cea mai bună punte de sare pentru determinarea pH-ului.*

IV

DETERMINAREA STANDARDDELOR pH-METRICE PRIMARE pH_{PS} ȘI SECUNDARE pH_{SS} FOLOSIND DIVERSE SOLUȚII TAMPON

IV.1. DETERMINAREA STANDARDDELOR pH-METRICE PRIMARE pH_{PS} PENTRU SOLVENȚI AMIDICI FOLOSIND DIVERSE SOLUȚII TAMPON

Conform normei IUPAC în vigoare [28], prezentată în prima parte a lucrării, determinarea oricărui standard pH-metric primar trebuie realizată prin așa numita „metodă primară” bazată pe măsurarea diferenței de potențial reversibilă (rpd) E_{116} a “celulei reversibile tip Harned” din lanțul galvanic prezentat în ecuația (I.16):



ce conține un electrolit mixt format din tamponul primar la molalitate fixă și KCl la molalitate variabilă, dar la forță ionică totală $\leq 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$.

De fapt, din expresia Nernst a E_{116} se extrage pH-ul după ecuația (I.17):

$$pH = (E_{116} - E^\circ) / k - \log(m_{Cl} \gamma_{Cl})$$

ce necesită cunoașterea diferenței de potențial reversibile standard E° și a coeficientului de activitate γ_{Cl^-} al ionului individual Cl^- , pentru care nu există nici o metodă termodinamică de determinare experimentală, fiind vorba de o mărime netermodinamică.

Ca atare IUPAC, pe baza rezultatelor convergente dintr-un număr mare de experimente extratermodinamice conduse de R.G. Bates și colaboratori ai Biroului Național de Standarde (National Bureau of Standards), a prescris cuantificarea $\log(\gamma_{Cl^-})$ cu ajutorul așa numitei “convenții a lui Bates-Guggenheim” desprinsă din ecuația (I.19), valabilă pentru forțe ionice $\leq 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$: $\log(\gamma_{Cl^-}) = -A_Z I^{1/2} / [1 + 1.5 (I \epsilon_w \rho_Z / \epsilon_Z \rho_w)^{1/2}]$

unde: A_Z este constanta fundamentală din teoria lui Debye și Hückel, $I = \frac{1}{2} \sum (m_i z_i^2)$ este forța ionică a soluției mixte din celula (I.16), ϵ și ρ sunt respectiv permitivitatea relativă (=

costanta dielectrică) și densitatea (kg dm^{-3}) solvenților specificați sub formă de indice ($W = \text{apă}$, $Z = \text{solventul mixt apos-organic } W+O$).

Această ecuație, când solventul apos-organic $Z = W + O$ se reduce la apa pură, deci $Z = W$, are următoarea formă simplificată:

$$\log(\gamma_{\text{Cl}^-}) = -A_W \sqrt{I} / (1 + 1.5 \sqrt{I}) \quad (\text{III.16})$$

Introducând cantitățile E° și $\log(\gamma_{\text{Cl}^-})$ în ecuația (I.17) se obține valoarea pH-ului, care din păcate nu este încă standard primar, deoarece acest pH reflectă valoarea tampon + KCl (cu inevitabilele interacții, mici sau mari ce apar) și nu valoarea tamponului singur:

$$\text{pH} = (E_{1.16} - E^\circ) / k - \log(m_{\text{Cl}^-}) - -A_Z I^{1/2} / [1 + 1.5 (I \epsilon_W \rho_Z / \epsilon_Z \rho_W)^{1/2}] \quad (\text{III.17})$$

Ca atare aceste valori ale pH-ului „incriminat” trebuie purificate prin înlăturarea interacțiunilor tampon – KCl.

Această operațiune se realizează prin reprezentarea grafică a pH-ului în funcție de m_{KCl} și extrapolarea liniară la $m_{\text{KCl}} = 0$ pentru orice solvent Z studiat. Valorii pH-ului ce rezultă din intersecția dreptei cu ordonata la $m_{\text{KCl}} = 0$ i se atribuie rangul de **standard primar pH_{PS}**.

Această procedură trebuie să fie obligatoriu respectată pentru orice tampon primar studiat în orice solvent și la orice temperatură. Soluțiile tampon, solvenții și temperaturile studiate sunt prezentate în tabelul III.35.

Tabelul III.35. Soluțiile tampon, solvenții și temperaturile studiate în vederea determinării standardelor primare [1]

Soluția tampon	Solvent	T / K
1	2	3
Hidrogen-orto-ftalat de potasiu - $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	NMA	308.15
		313.15
		318.15
		323.15
	NMA, $w=0.5$	298.15
		308.15
		318.15

1	2	3
Fosfat echimolal – 0.025 m Na ₂ HPO ₄ + 0.025 m KH ₂ PO ₄	NMA, w=0.5	298.15
		308.15
		318.15
Carbonat – 0.025 m NaHCO ₃ + 0.025 m Na ₂ CO ₃	NMA, w=0.5	298.15
		308.15
		318.15

IV.1.1. Determinarea standardelor pH-metrice primare pH_{PS} în N-Metilacetamidă pură

Datele experimentale de măsurare a diferențelor de potențial reversibile Harned $E_{1,16}$ sunt prezentate în tabelele III.36 - III.48.

Figurile III.24 - III.36 prezintă rezultatele obținute în urma aplicării acestei proceduri.

Pentru cazul N-Metilacetamidei pure, determinările s-au realizat utilizând doar tamponul primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu (KHPH), deoarece KCl nu se dizolvă în amestecurile N-Metilacetamidă + Fosfat echimolal și N-Metilacetamidă + Carbonat.

Tabelul III.36. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt|H₂ (1 tatm)|KHPH ($m=0.05$) + KCl (m_{Cl}) în N-Metilacetamidă |AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 308.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu (KHPH), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA = N-Metilacetamidă.

Solvent	NMA		
T / K	308.15		
	$m_{KCl} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	2.014	0.67111	5.02830
	3.009	0.66089	4.80361
	3.507	0.66292	4.81028
	4.011	0.66877	5.06335
	4.994	0.66084	4.90962
	5.509	0.65786	5.02189
ϵ	171.1		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	0.9461		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	1.47E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	2.13E+07		
pH_{PS}		4.649 ± 0.041	

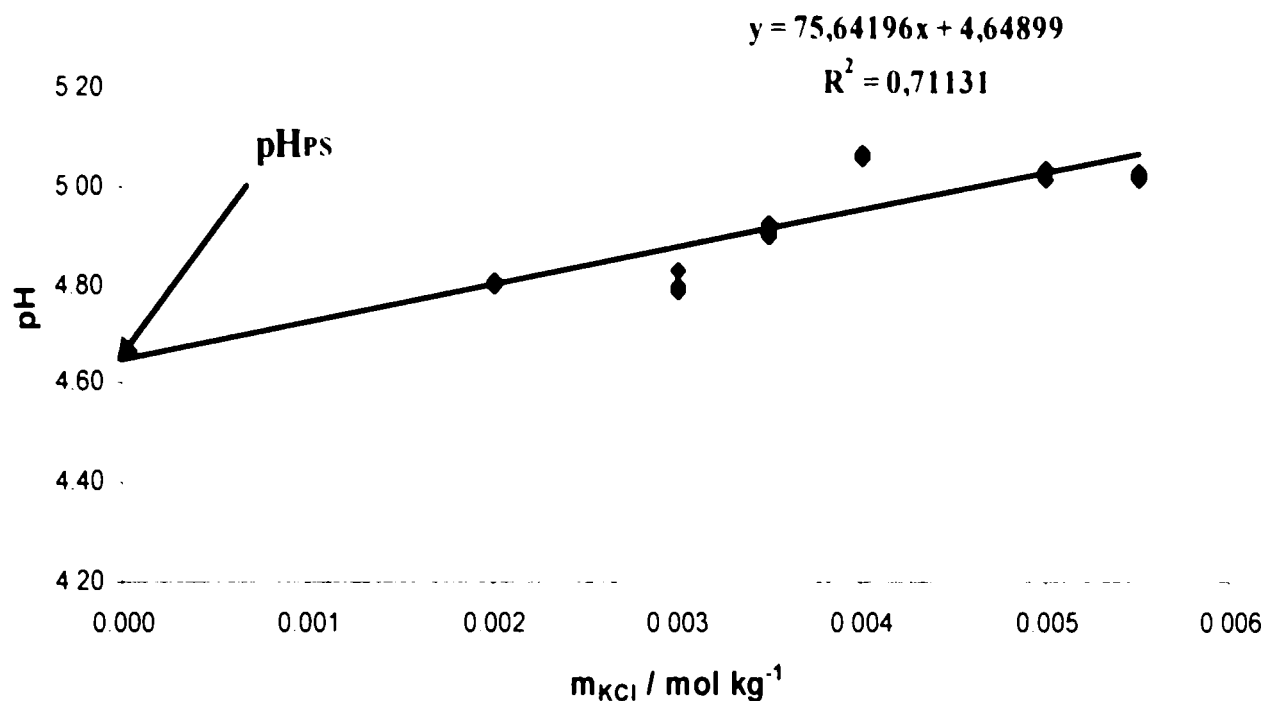


Figura III.24. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu (*KHP*) ca intersecția cu ordonata la $m_{KCl} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la 35°C, N-Metilacetamidă

Tabelul III.37. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt|H₂ (1 atm)|KHP ($m=0.05$) + KCl (m_{Cl}) în N-Metilacetamidă |AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 313.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu (*KHP*), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA = N-Metilacetamidă.

Solvent	NMA		
T / K	313.15		
	$m_{KCl} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	2.014	0.67170	5.16574
	3.009	0.65341	4.78398
	3.507	0.66590	4.66321
	4.011	0.66222	4.92928
	4.994	0.67103	4.93057
	5.509	0.67768	5.31512
ϵ	164.5		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	0.942		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	1.51E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	2.15E+07		
pH_{PS}	4.314 ± 0.068		

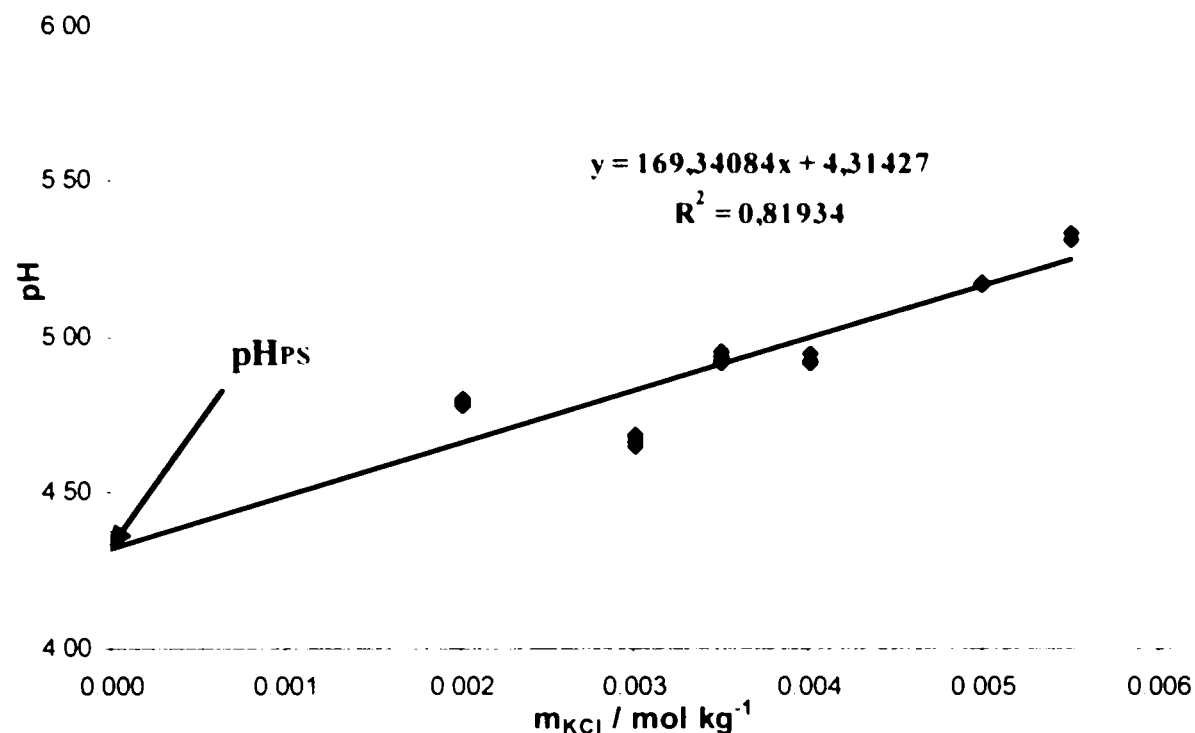


Figura III.25. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu (*KHPH*) ca intersecția cu ordonata la $m_{KCl} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la 40°C, N-Metilacetamidă

Tabelul III.38. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned $Pt|H_2$ (1 atm)|*KHPH* ($m=0.05$) + *KCl* (m_{Cl}) în N-Metilacetamidă |*AgCl*|*Ag*|*Pt* măsurate la temperatura de 318.15 K la diverse molalități de *KCl* în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu (*KHPH*), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA = N-metilacetamidă.

Solvent	NMA		
T / K	318.15		
	$m_{KCl} / (mol\ kg^{-1})$	E'' / V	pH
	2.014	0.66289	4.99499
	3.009	0.65591	4.73263
	3.507	0.65909	4.79420
	4.011	0.66550	5.07264
	4.994	0.65480	4.91147
	5.509	0.66211	5.15518
ϵ	157.9		
$\rho / (kg\ dm^{-3})$	0.9378		
$A / (kg^{1/2}\ mol^{-1/2})$	1.57E-01		
$B / (kg^{1/2}\ mol^{-1/2}\ nm^{-1})$	2.17E+07		
pH_{PS}	4.501 ± 0.045		

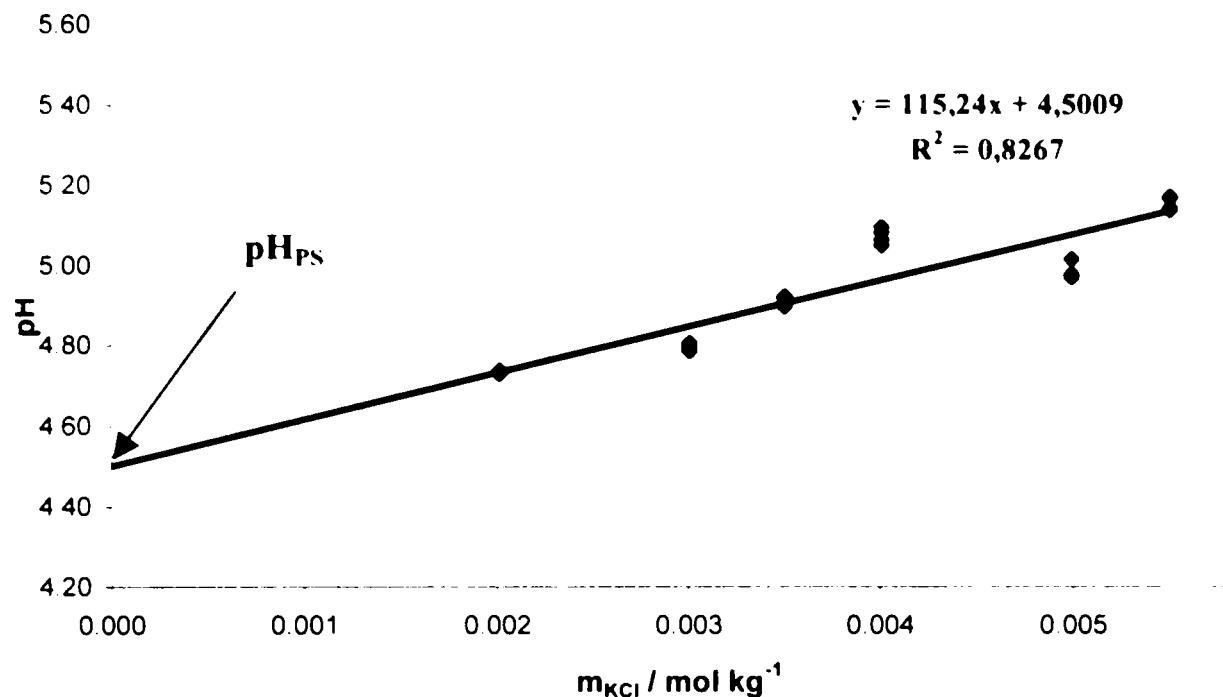


Figura III.26. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu (*KHP*) ca intersecția cu ordonata la $m_{KCl} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la $45^{\circ}C$, N-Metilacetamidă

Tabelul III.39. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned $Pt|H_2 (1 \text{ atm})|KHP (m=0.05) + KCl (m_{Cl})$ în N-Metilacetamidă $|AgCl|Ag|Pt$ măsurate la temperatura de 323.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu (*KHP*), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA = N-Metilacetamidă.

Solvent	NMA		
T / K	323.15		
	$m_{KCl} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	2.014	0.66568	5.18679
	3.009	0.66119	4.86818
	3.507	0.66312	4.96976
	4.011	0.66442	5.14598
	4.994	0.66108	5.06693
	5.509	0.66657	5.31758
ϵ	151.3		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	0.9337		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	1.63E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	2.20E+07		
pH_{PS}	4.622 ± 0.021		

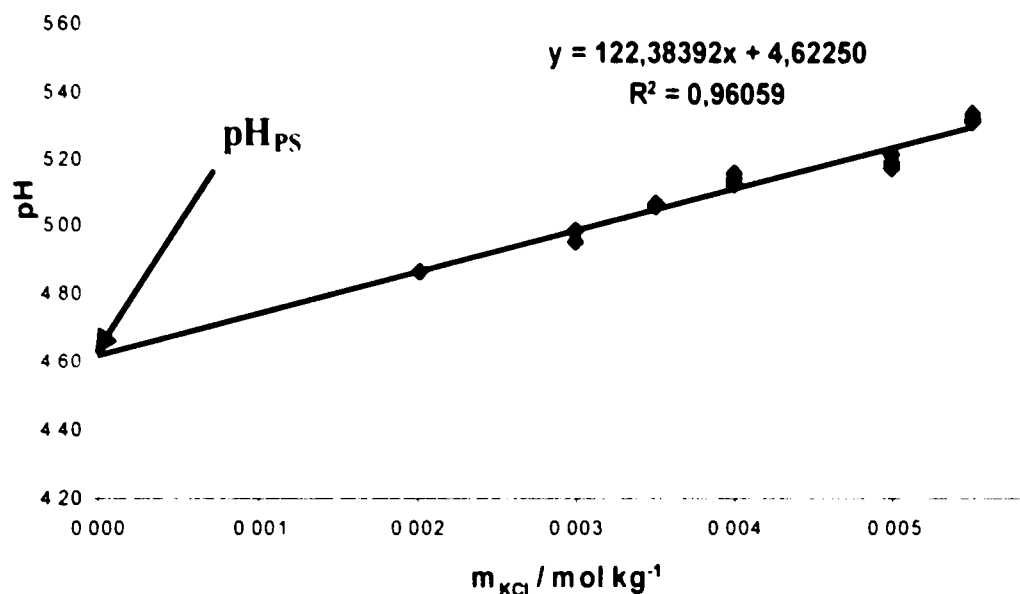


Figura III.27. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu (*KHP*) ca intersecția cu ordonata la $m_{KCl} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la $50^{\circ}C$, N-Metilacetamidă

IV.1.2. Determinarea standardelor pH-metrice primare pH_{PS} în N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$)

Tabelul III.40. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned $Pt|H_2 (1 \text{ atm})|KHP (m=0.05) + KCl (m_{Cl})$ în N-Metilacetamidă+Apă $|AgCl|Ag|Pt$ măsurate la temperatura de 298.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu (*KHP*), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA = N-Metilacetamidă; W = Apă.

Solvent	NMA+W		
T / K	298.15		
	$m_{KCl} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	20.210	0.61654	4.23845
	35.363	0.60016	4.18079
	50.602	0.59127	4.27824
	70.704	0.58118	4.20701
	85.810	0.57634	4.23827
	101.178	0.57088	4.20522
ϵ	86.6		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	0.9998		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2})$	4.40E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ nm}^{-1})$	3.13E+07		
pH_{PS}	4.290 ± 0.005		

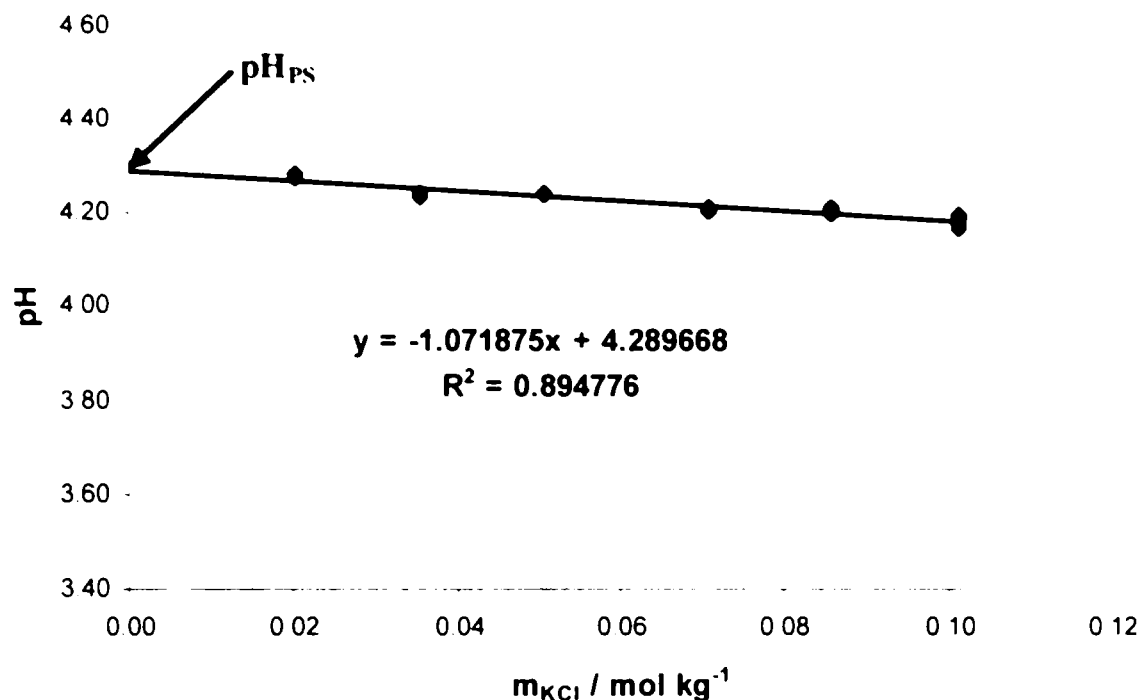


Figura III.28. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu (*KHPH*) ca intersecția cu ordonata la $m_{KCl} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la 25°C. N-Metilacetamidă + Apă la fracția de masă $w = 0.5$

Tabelul III.41. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned $Pt|H_2$ (1 atm)|*KHPH* ($m=0.05$) + *KCl* (m_{Cl}) în N-Metilacetamidă + Apă |*AgCl*|*Ag*|*Pt* măsurate la temperatura de 308.15 K la diverse molalități de *KCl* în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu (*KHPH*), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA = N-Metilacetamidă; W = Apă.

Solvent	NMA+W		
T / K	308.15		
	$m_{KCl} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	20.210	0.62434	4.13319
	35.363	0.60465	4.02270
	50.602	0.59778	4.17842
	70.704	0.58355	4.04047
	85.810	0.57896	4.09442
	101.178	0.57338	4.05104
ϵ	82.52		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	0.9966		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	4.49E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.15E+07		
pH_{PS}	4.193 ± 0.013		

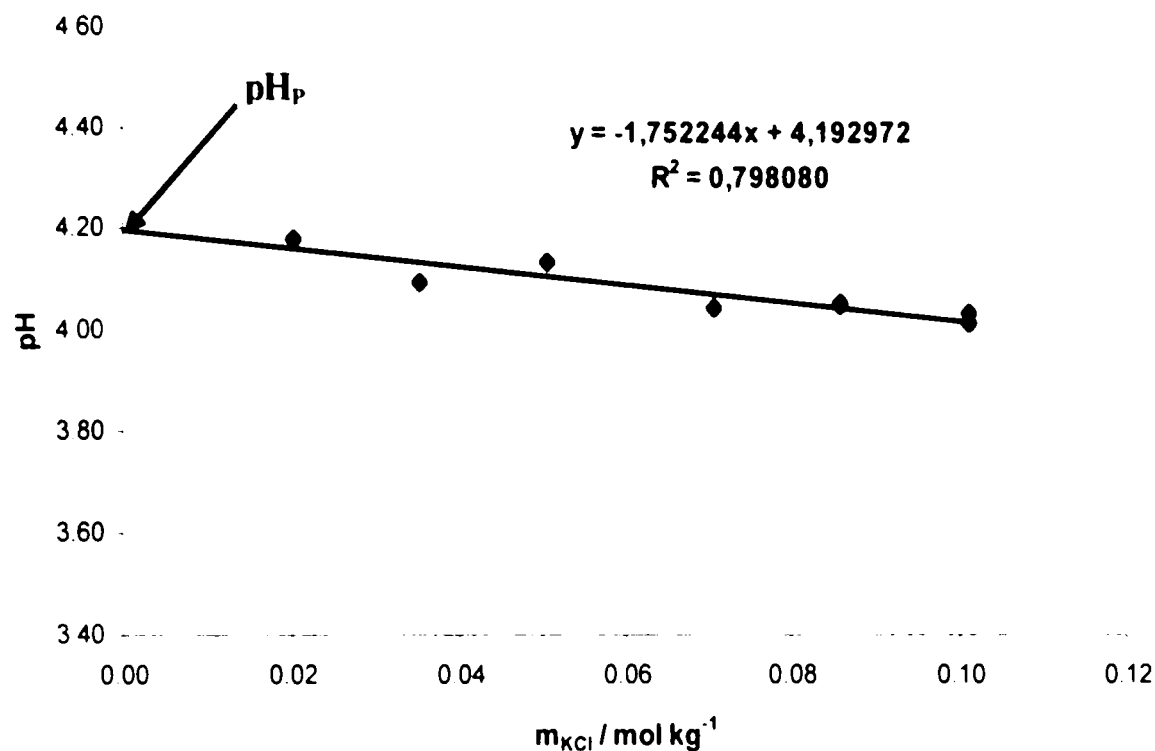


Figura III.29. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu (*KHPH*) ca intersecția cu ordonata la $m_{KCl} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la 35°C , N-Metilacetamidă + Apă la fracția de masă $w = 0.5$

Tabelul III.42. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned $\text{Pt}|\text{H}_2 (1 \text{ atm})|\text{KHPH} (m=0.05) + \text{KCl} (m_{Cl})$ în N-Metilacetamidă + Apă $|\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Pt}$ măsurate la temperatura de 318.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al **tamponului primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu (*KHPH*)**, împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA = N-Metilacetamidă; W = Apă.

Solvent	NMA+W		
T / K	318.15		
	$m_{KCl} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	20.210	0.62562	4.15959
	35.363	0.60656	4.04205
	50.602	0.60008	4.19070
	70.704	0.58569	4.06317
	85.810	0.58094	4.11552
	101.178	0.57538	4.06484
ϵ	78.44		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	0.9933		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	4.61E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.17E+07		
pH_{PS}	4.211 ± 0.012		

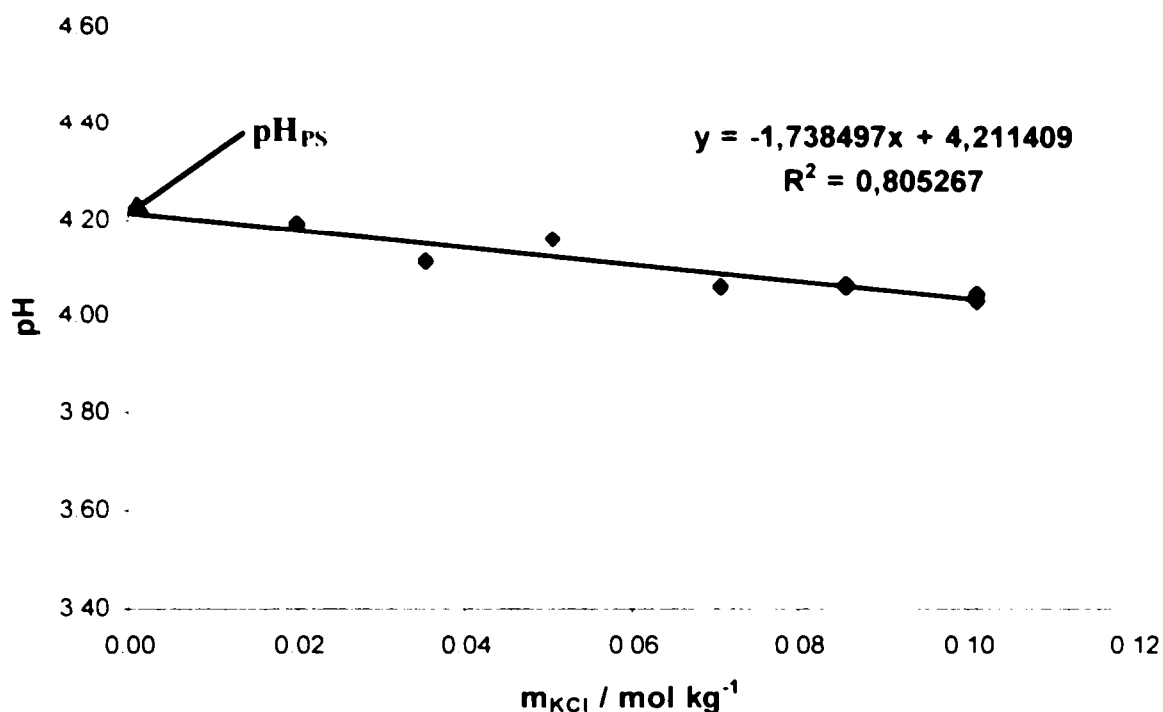


Figura III.30. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu (*KHP*) ca intersecția cu ordonata la $m_{KCl} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la $45^{\circ}C$, N-Metilacetamidă + Apă la fracția de masă $w = 0.5$

Tabelul III.43. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt| Fosfat echimolal + KCl (m_{Cl}) în N-Metilacetamidă + Apă |AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 298.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar Fosfat echimolal ($0.025\text{ m Na}_2\text{HPO}_4 + 0.025\text{ m KH}_2\text{PO}_4$), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (=constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA=N-Metilacetamidă; W= Apă.

Solvent	NMA+W		
T / K	298.15		
	$m_{KCl} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	5.038	0.83484	7.35247
	12.506	0.80711	7.28926
	19.972	0.79598	7.13035
	30.000	0.78117	7.21298
	39.989	0.76892	7.12819
	50.002	0.76345	7.27626
ϵ	86.6		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	0.9998		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	4.40E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.13E+07		
pH_{PS}		7.367 ± 0.022	

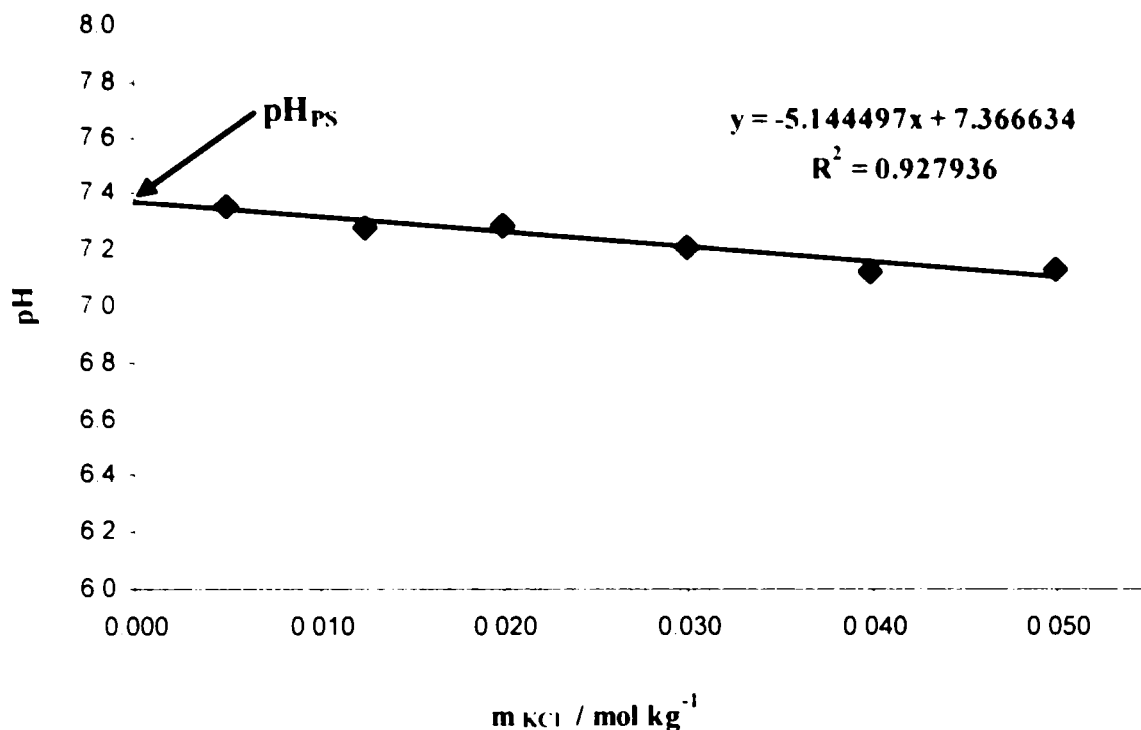


Figura III.31. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Fosfat echimolal ($0.025\ m\ Na_2HPO_4 + 0.025\ m\ KH_2PO_4$) ca intersecția cu ordonata la $m_{KCl} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la $25^\circ C$, N-Metilacetamidă + Apă la fracția de masă $w = 0.5$

Tabelul III.44. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt| Fosfat echimolal + KCl (m_{Cl}) în N-Metilacetamidă + Apă |AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de **308.15 K** la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar Fosfat echimolal ($0.025\ m\ Na_2HPO_4 + 0.025\ m\ KH_2PO_4$), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (=constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA=N-Metilacetamidă; W= Apă.

Solvent	NMA+W		
T / K	308.15		
	$m_{KCl} / (mol\ kg^{-1})$	E'' / V	pH
	5.038	0.84302	7.14785
	12.506	0.81837	7.09826
	19.972	0.80369	6.95616
	30.000	0.78844	7.02276
	39.989	0.77639	6.94791
	50.002	0.77111	7.13728
ϵ	82.52		
$\rho / (kg\ dm^{-3})$	0.9966		
$A / (kg^{1/2}\ mol^{-1/2})$	4.49E-01		
$B / (kg^{1/2}\ mol^{-1/2}\ nm^{-1})$	3.15E+07		
pH_{PS}		7.172 ± 0.020	

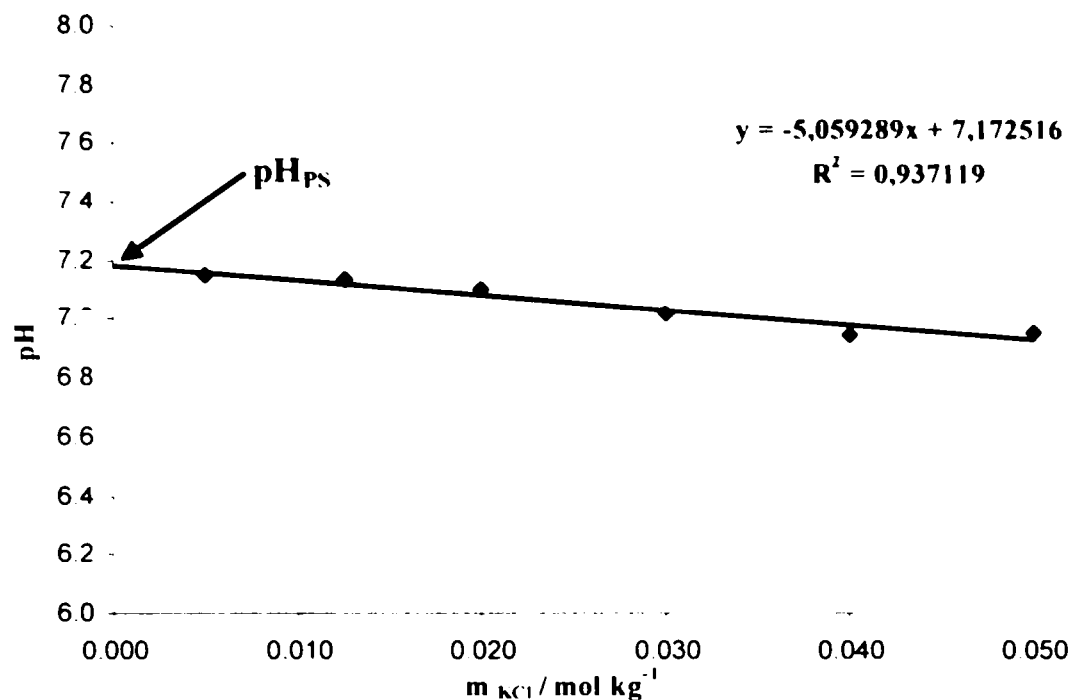


Figura III.32. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Fosfat echimolal ($0.025 \text{ m Na}_2\text{HPO}_4 + 0.025 \text{ m KH}_2\text{PO}_4$) ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{KCl}} = 0$ a drepte pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la 35°C , N-Metilacetamidă + Apă la fracția de masă $w = 0.5$

Tabelul III.45. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt| Fosfat echimolal + KCl (m_{Cl}) în N-Metilacetamidă + Apă |AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 318.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar Fosfat echimolal ($0.025 \text{ m Na}_2\text{HPO}_4 + 0.025 \text{ m KH}_2\text{PO}_4$), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (=constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA=N-Metilacetamidă; W= Apă.

Solvent	NMA+W		
T / K	318.15		
	$m_{\text{KCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	5.038	0.85011	6.94277
	12.506	0.82226	6.90722
	19.972	0.81040	6.76863
	30.000	0.79470	6.83233
	39.989	0.78269	6.76413
	50.002	0.77700	6.89397
ϵ	78.44		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	0.9933		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	4.61E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.17E+07		
pH_{PS}	6.951 ± 0.019		

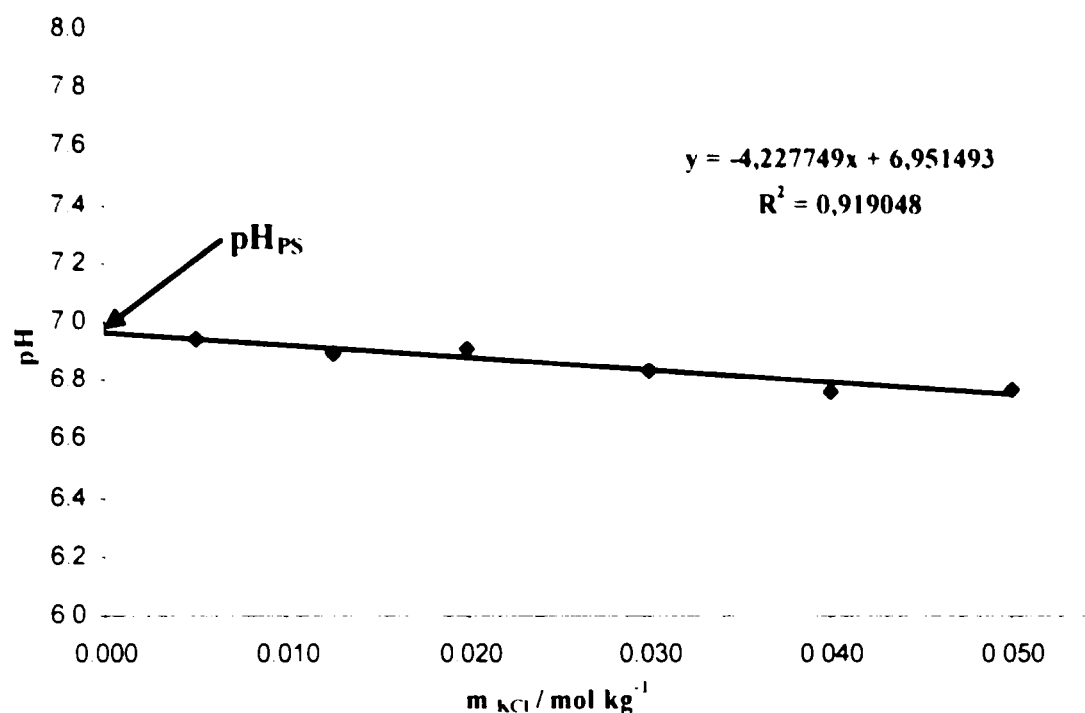


Figura III.33. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Fosfat echimolal ($0.025\ m\ Na_2HPO_4 + 0.025\ m\ KH_2PO_4$) ca intersecția cu ordonata la $m_{KCl} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la $45^\circ C$, N-Metilacetamidă + Apă la fracția de masă $w = 0.5$

Tabelul III.46. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt| Carbonat + KCl (m_{Cl}) în N-Metilacetamidă + Apă |AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de $298.15\ K$ la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al **tamponului primar Carbonat** ($0.025\ m\ Na_2CO_3 + 0.025\ m\ NaHCO_3$), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (=constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA = N-Metilacetamidă; W = Apă.

Solvent	NMA+W		
T / K	298.15		
	$m_{KCl} / (mol\ kg^{-1})$	E'' / V	pH
	5.03	1.02983	10.49409
	20.03	0.99132	10.64759
	35.16	0.97003	10.55330
	50.22	0.96585	10.52552
	70.22	0.95586	10.59249
	85.33	0.98067	10.48340
	100.43	0.94515	10.57100
ϵ	86.6		
$\rho / (kg\ dm^{-3})$	0.9998		
$A / (kg^{1/2}\ mol^{-1/2})$	4.40E-01		
$B / (kg^{1/2}\ mol^{-1/2}\ nm^{-1})$	3.13E+07		
pH_{PS}		10.636 ± 0.011	

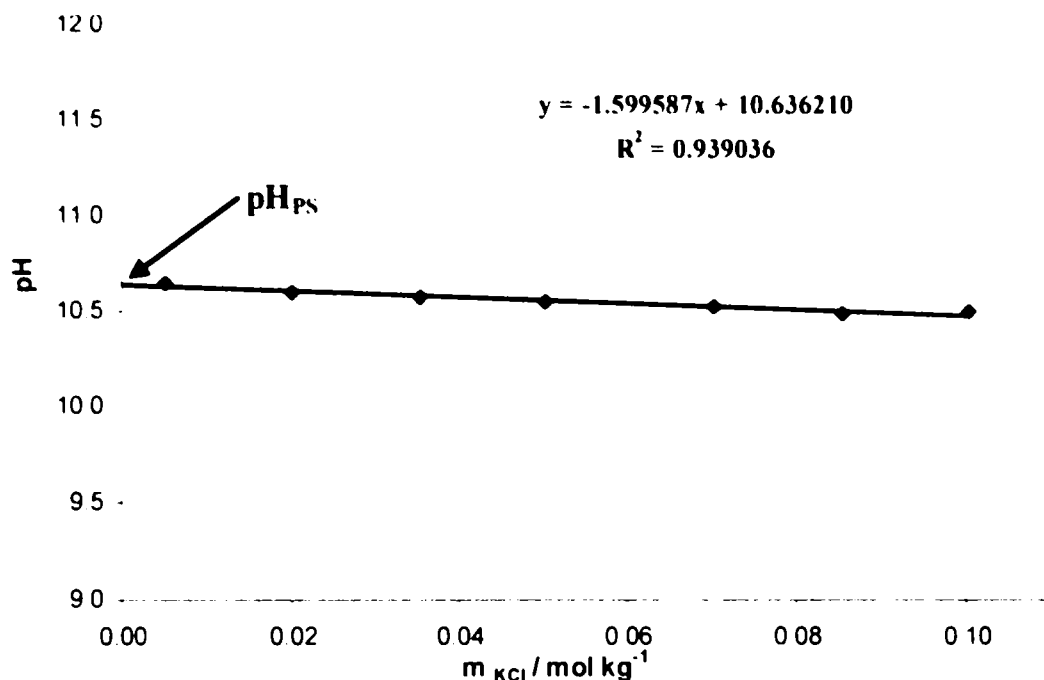


Figura III.34. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Carbonat ($0.025 m Na_2CO_3 + 0.025 m NaHCO_3$) ca intersecția cu ordonata la $m_{KCl} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la $25^\circ C$, N-Metilacetamidă + Apă la fracția de masă $w = 0.5$

Tabelul III.47. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned $Pt | Carbonat + KCl (m_{KCl})$ în N-Metilacetamidă + Apă $| AgCl | Ag | Pt$ măsurate la temperatura de $308.15 K$ la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al **tamponului primar Carbonat ($0.025 m Na_2CO_3 + 0.025 m NaHCO_3$)**, împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (=constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA = N-Metilacetamidă; W = Apă.

Solvent	NMA+W		
T / K	308.15		
	$m_{KCl} / (mol kg^{-1})$	E'' / V	pH
	5.027	1.04012	10.21840
	20.030	1.00063	10.37052
	35.156	0.97843	10.29237
	50.216	0.97499	10.25619
	70.215	0.96416	10.32035
	85.328	0.98949	10.20704
	100.431	0.95269	10.31331
ϵ	82.52		
$\rho / (kg dm^{-3})$	0.9966		
$A / (kg^{1/2} mol^{-1/2})$	4.49E-01		
$B / (kg^{1/2} mol^{-1/2} nm^{-1})$	3.15E+07		
pH_{PS}	10.356 ± 0.011		

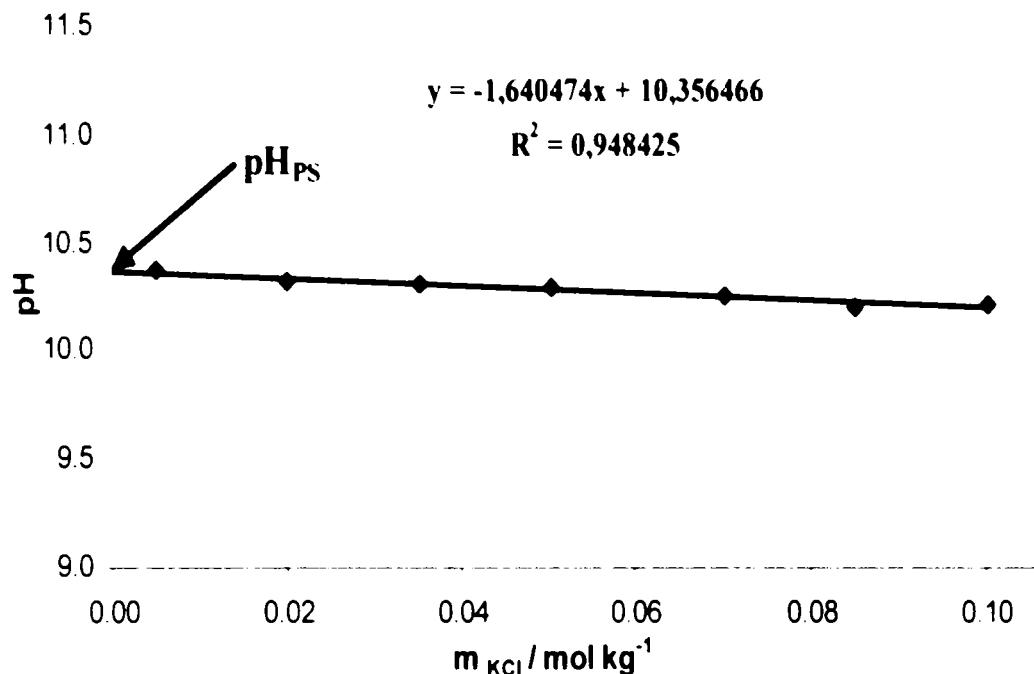


Figura III.35. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Carbonat ($0.025 m Na_2CO_3 + 0.025 m NaHCO_3$) ca intersecția cu ordonata la $m_{KCl} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la $35^\circ C$, N-Metilacetamidă + Apă la fracția de masă $w = 0.5$

Tabelul III.48. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt| Carbonat + KCl (m_{Cl}) în N-Metilacetamidă + Apă |AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de $318.15 K$ la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al **tamponului primar Carbonat ($0.025 m Na_2CO_3 + 0.025 m NaHCO_3$)**, împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (=constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. NMA = N-Metilacetamidă; W = Apă.

Solvente	NMA+W		
T / K	318.15		
	$m_{KCl} / (mol\ kg^{-1})$	E'' / V	pH
	5.027	1.05085	9.97066
	20.030	1.01024	10.12173
	35.156	0.98700	10.03431
	50.216	0.98305	10.00333
	70.215	0.97219	10.07404
	85.328	0.99858	9.95131
	100.431	0.96070	10.05990
ϵ	78.44		
$\rho / (kg\ dm^{-3})$	0.9933		
$A / (kg^{1/2}\ mol^{-1/2})$	4.61E-01		
$B / (kg^{1/2}\ mol^{-1/2}\ nm^{-1})$	3.17E+07		
pH_{PS}	10.106 ± 0.011		

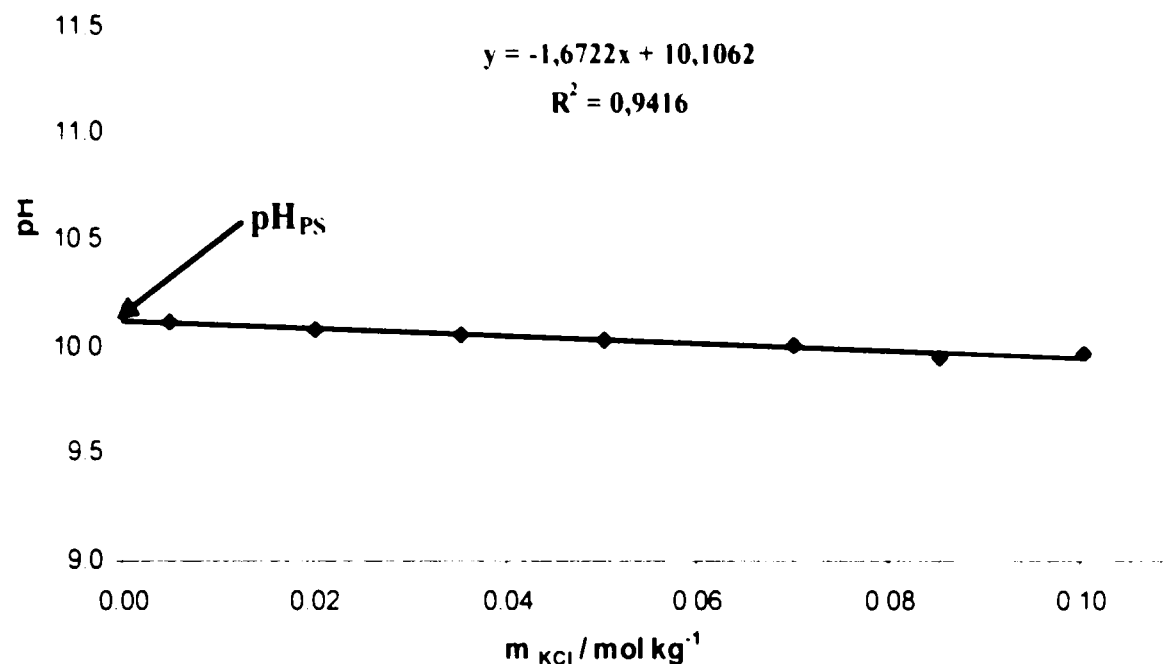


Figura III.36. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Carbonat ($0.025 \text{ m Na}_2\text{CO}_3 + 0.025 \text{ m NaHCO}_3$) ca intersecția cu ordonata la $m_{KCl} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la 45°C . N-metilacetamidă + Apă la fracția de masă $w = 0.5$

Prelucrarea datelor experimentale s-a realizat cu ajutorul programului Microsoft Excel.

În urma prelucrării rezultatelor determinărilor experimentale realizate în vederea determinării standardelor primare pH_{PS} pentru tamponurile primare: ftalat, fosfat echimolal și carbonat în N-Metilacetamidă pură și N-Metilacetamidă+Apă ($w=0.5$) se detașează următoarele:

- regresia liniară pentru situația tamponului primar ftalat atât în N-Metilacetamidă pură cât și în amestecul N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$) furnizează coeficienți de corelație mai slabi decât cei obținuți pentru situația tamponurilor primare fosfat echimolal și carbonat în aceeași solvenți. Această diferență se datorează dificultății de dizolvare a KCl în ftalat + N-Metilacetamidă, respectiv ftalat + N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$);
- ecuațiile de regresie obținute permit estimarea valorilor pH-ului pentru tamponurile primare: ftalat, fosfat echimolal și carbonat în N-Metilacetamidă pură și N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$) corespunzătoare diferitor molalități m_{KCl} ;
- pe baza ecuațiilor de regresie liniară s-au putut obține valorile standardelor pH-metrice primare pH_{PS} pentru tamponurile primare: ftalat, fosfat echimolal și carbonat în N-Metilacetamidă pură și N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$), acestea corespunzând intersecției cu ordonata a dreptei de regresie (adică coeficientul liber al ecuațiilor de regresie obținute);

IV.2. DETERMINAREA STANDARDDELOR pH-METRICE PRIMARE pH_{PS} PENTRU SOLVENȚI ALCOOLICI FOLOSIND DIVERSE SOLUȚII TAMPON

Unul dintre obiectivele lucrării a fost standardizarea pH-metrică primară în solvenți cu permitivitate relativă mare (deci în N-Metilacetamidă și amestecurile sale cu Apa) dar, în vederea realizării unui studiu comparativ între comportamentul solvenților amidici cu solvenți având permitivitate relativă mică, a fost dezvoltat încă un studiu de standardizare primară în Glicerină+Apă, în soluții tampon fosfat echimolal și carbonat utilizându-se aceleași proceduri de determinare și calcul [12].

Soluțiile tampon, solvenții și temperaturile studiate în vederea determinării standardelor primare sunt prezentate în următorul tabel:

Tabelul III.49. Soluțiile tampon, solvenții și temperaturile studiate în vederea determinării standardelor primare

Soluția tampon	Solvent	T / K
1	2	3
Fosfat echimolal – 0.025 m Na ₂ HPO ₄ + 0.025 m KH ₂ PO ₄	GLY, w=0.2	268.15
		273.15
		283.15
		298.15
		313.15
	GLY, w=0.4	263.15
		283.15
		293.15
Carbonat – 0.025 m NaHCO ₃ + 0.025 m Na ₂ CO ₃	GLY, w=0.2	268.15
		273.15
		283.15
		298.15
		313.15
	GLY, w=0.4	263.15
		283.15
		293.15
		298.15

Pentru tamponul primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu valorile standardelor pH-metrice primare există deja în literatură.

Datele respective pentru $E_{1,16}$ sunt prezentate în tabelele III.50 – III.67, iar în figurile corespunzătoare III.36 – III.54 sunt prezentate dreptele de regresie liniară și ecuațiile obținute.

IV.2.1. Determinarea standardelor pH-metrice primare pH_{PS} în Glicerină + Apă ($w=0.2$)

Tabelul III.50. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt|H₂ (1 atm)|Fosfat echimolal + KCl (m_{KCl}) în 20% Glicerină + Apă|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 268.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar Fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. GLY = Glicerină; W = Apă.

Solvent	GLY+W		
T / K	268.15		
	$m_{KCl} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	0.100	0.65504	6.91999
	0.070	0.66284	6.91856
	0.020	0.69399	6.97437
	0.010	0.70773	6.93495
	0.085	0.66026	6.95090
ϵ	84.17		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	1.0497		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	5.51E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.43E+07		
pH_{PS}	6.956 ± 0.001		

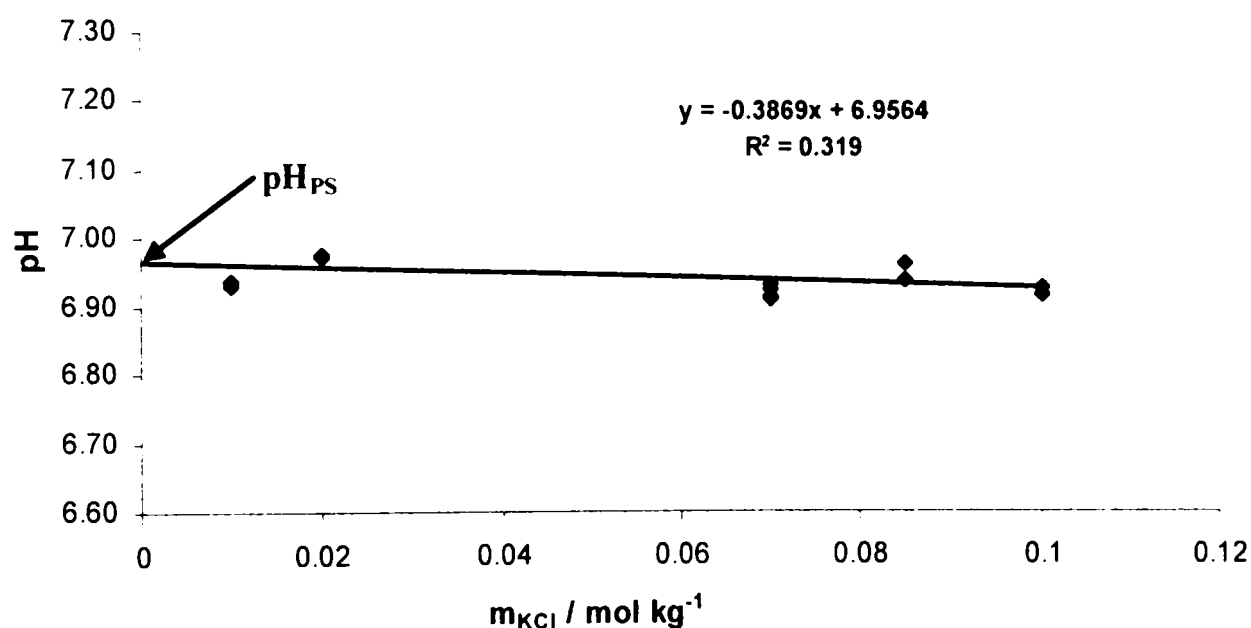


Figura III.37. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄) ca intersecția cu ordonata la $m_{KCl} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la -5°C, Glicerină + Apă la fracția de masă $w = 0.2$

Tabelul III.51. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt|H₂ (1 atm)|Fosfat echimolal + KCl (m_{Cl}) în 20% Glicerină + Apă|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 273.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar Fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. GLY = Glicerină; W = Apă.

Solvent	GLY+W		
T / K	273.15		
	$m_{\text{KCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	0.100	0.66104	6.92174
	0.070	0.66770	6.89670
	0.020	0.69880	6.94073
	0.010	0.71517	6.94533
	0.040	0.68466	6.97460
	0.085	0.66561	6.93883
ϵ	82.17		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	1.0497		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	5.56E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.44E+07		
pH_{PS}	6.955 ± 0.013		

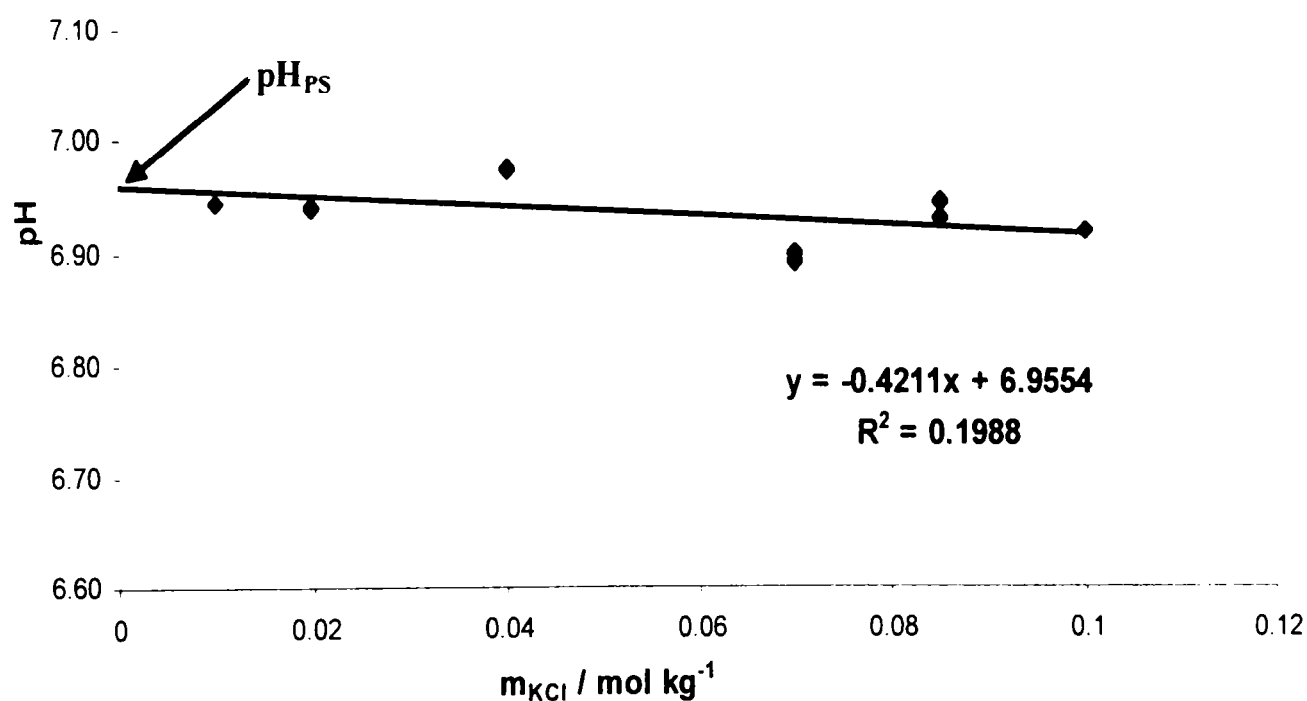


Figura III.38. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄) ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{KCl}} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la 0°C, Glicerină + Apă la fracția de masă $w = 0.2$

Tabelul III.52. Diferențele de potențial reversibile E^{rev} ale celulei tip Harned Pt|H₂(1 atm)|Fosfat echimolal + KCl (m_{KCl}) în 20% Glicerină + Apă AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 283.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar Fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (ϵ – constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. GLY – Glicerină; W – Apă.

Solvent	GLY+W		
T / K	283.15		
	$m_{\text{KCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	$E^{\text{rev}} / \text{V}$	pH
	0.100	0.67060	6.89680
	0.070	0.67686	6.86021
	0.020	0.70842	6.89263
	0.010	0.72663	6.91910
	0.040	0.69390	6.92869
	0.085	0.67389	6.88803
ϵ	78.32		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	1.0487		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1})$	5.66E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{nm}^{-1})$	3.46E+07		
pH_{PS}	6.915 ± 0.019		

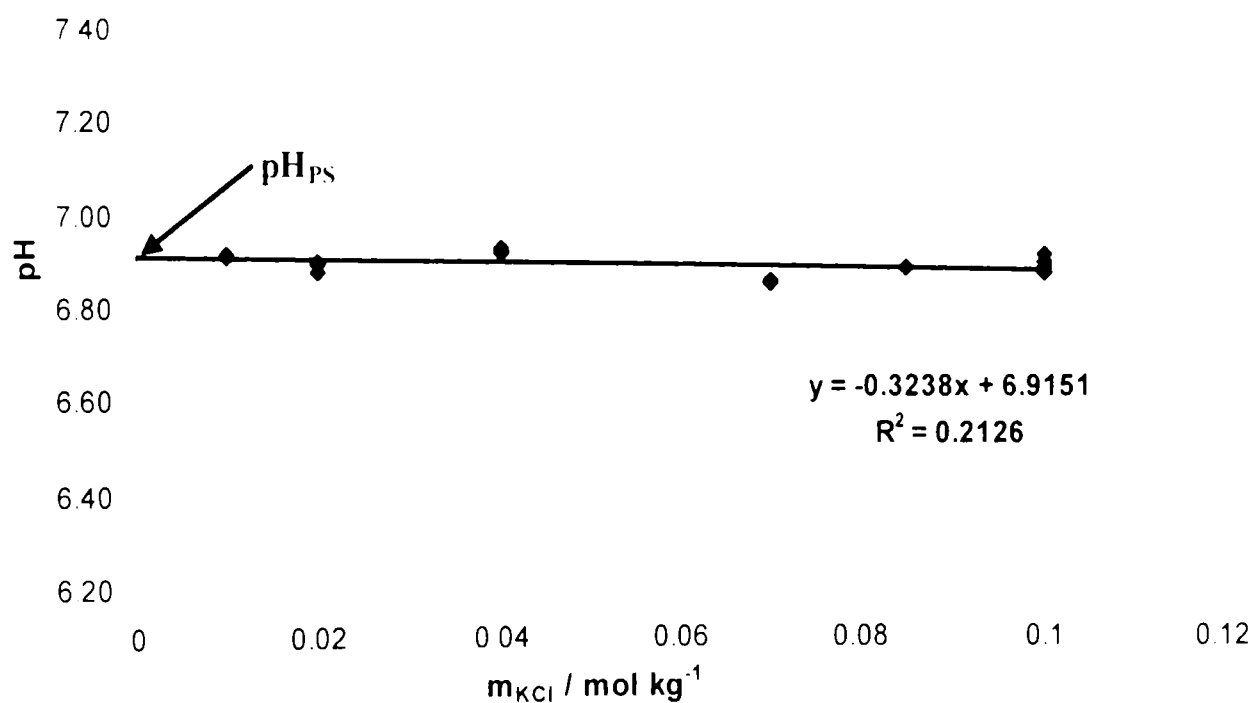


Figura III.39. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄) ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{KCl}} = 0$ a dreptei pH_{cell} în funcție de m_{KCl} , la 10°C, Glicerină + Apă la fracția de masă $w = 0.2$

Tabelul III.53. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt|H₂ (1 atm)|Fosfat echimolal + KCl (m_{Cl}) în 20% Glicerină + Apă|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 298.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar Fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. GLY = Glicerină; W = Apă.

Solvent	GLY+W		
T / K	298.15		
	$m_{\text{KCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	0.100	0.68349	6.85969
	0.070	0.69011	6.82382
	0.020	0.72455	6.87687
	0.010	0.74286	6.88905
	0.040	0.70771	6.88677
	0.085	0.68681	6.84876
ϵ	72.88		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	1.0451		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	5.82E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.49E+07		
pH_{PS}			6.890 ± 0.016

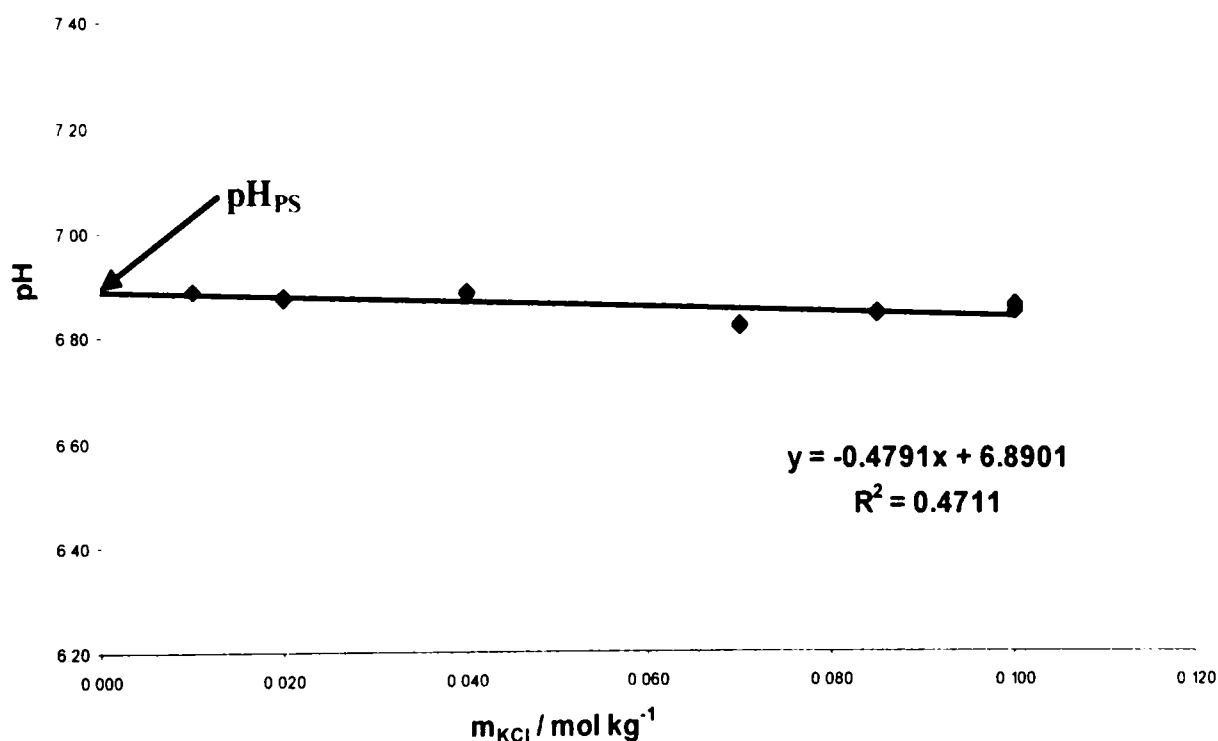


Figura III.40. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄) ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{KCl}} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la 25°C, Glicerină + Apă la fracția de masă $w = 0.2$

Tabelul III.54. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt|H₂ (1 atm)|Fosfat echimolal + KCl (m_{KCl}) în 20% Glicerină + Apă|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 313.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar Fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. GLY = Glicerină; W = Apă.

Solvent	GLY+W		
T / K	313.15		
	$m_{\text{KCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	0.100	0.69550	6.83453
	0.070	0.70368	6.81868
	0.020	0.73954	6.86697
	0.040	0.72154	6.87162
	0.085	0.69966	6.83447
ϵ	67.81		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	1.039		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	6.01E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.52E+07		
pH_{PS}	6.880 ± 0.017		

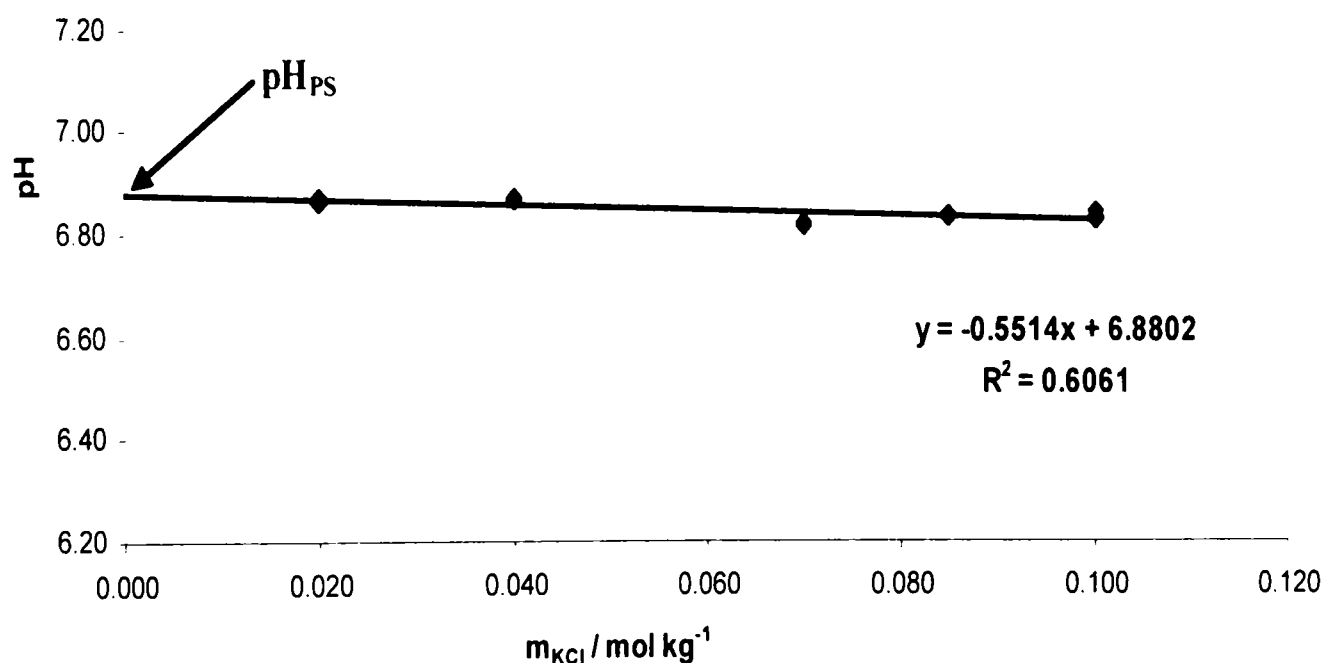


Figura III.41. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄) ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{KCl}} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la 40°C, Glicerină + Apă la fracția de masă $w = 0.2$

Tabelul III.55. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt|H₂ (1 atm)| Carbonat + KCl (m_{Cl}) în 20% Glicerină + Apă|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 268.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar Carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. GLY = Glicerină; W = Apă.

Solvent	GLY+W		
T / K	268.15		
	$m_{\text{KCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	0.100	0.83600	10.32110
	0.040	0.85850	10.36091
	0.005	0.90852	10.40896
	0.010	0.89341	10.42530
	0.050	0.85416	10.37346
	0.070	0.84503	10.34219
	0.091	0.83843	10.32876
ϵ	84.17		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	1.0497		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	5.51E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.43E+07		
pH_{PS}	10.420 ± 0.008		

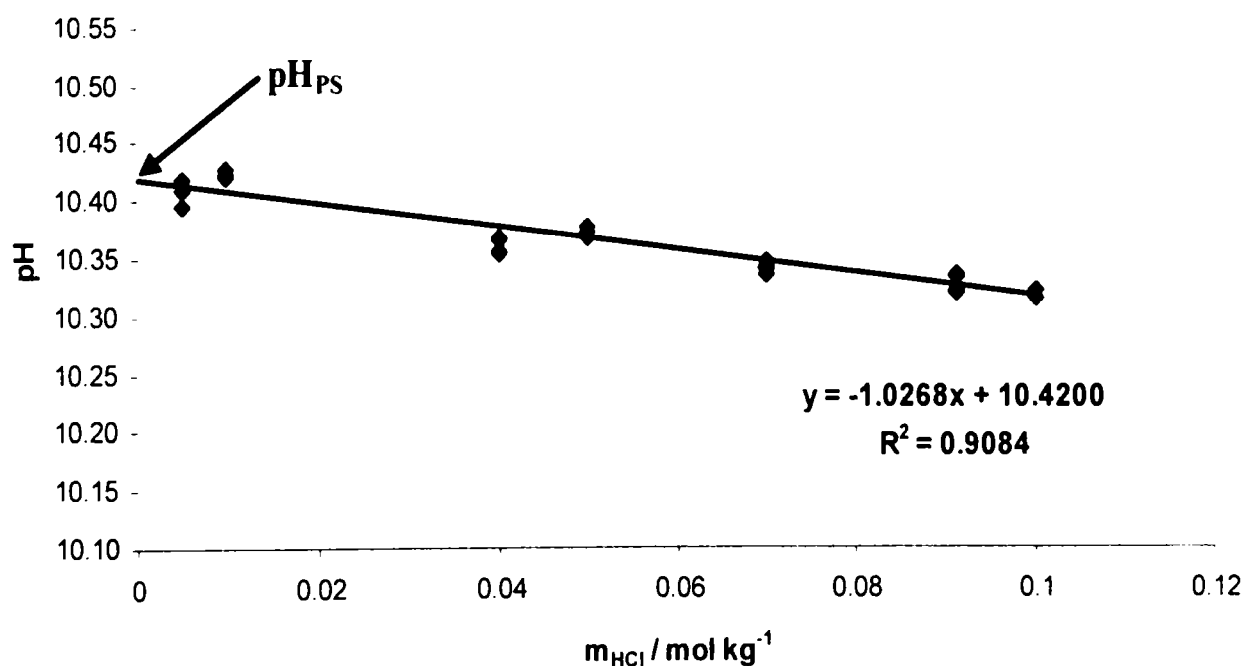


Figura III.42. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃), ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{KCl}} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la -5°C, Glicerină + Apă la fracția de masă $w = 0.2$

Tabelul III.56. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt|H₂ (1 atm)| Carbonat + KCl (m_{Cl}) în 20% Glicerină + Apă|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 273.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar Carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. GLY = Glicerină; W = Apă.

Solvent	GLY+W		
T / K	273.15		
	$m_{\text{KCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	0.100	0.84218	10.26384
	0.040	0.86463	10.29503
	0.005	0.91597	10.35028
	0.010	0.89922	10.34164
	0.050	0.85959	10.29620
	0.070	0.85052	10.26920
	0.091	0.84484	10.27498
ϵ	82.17		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	1.0497		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	5.56E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.44E+07		
pH_{PS}			10.345 ± 0.007

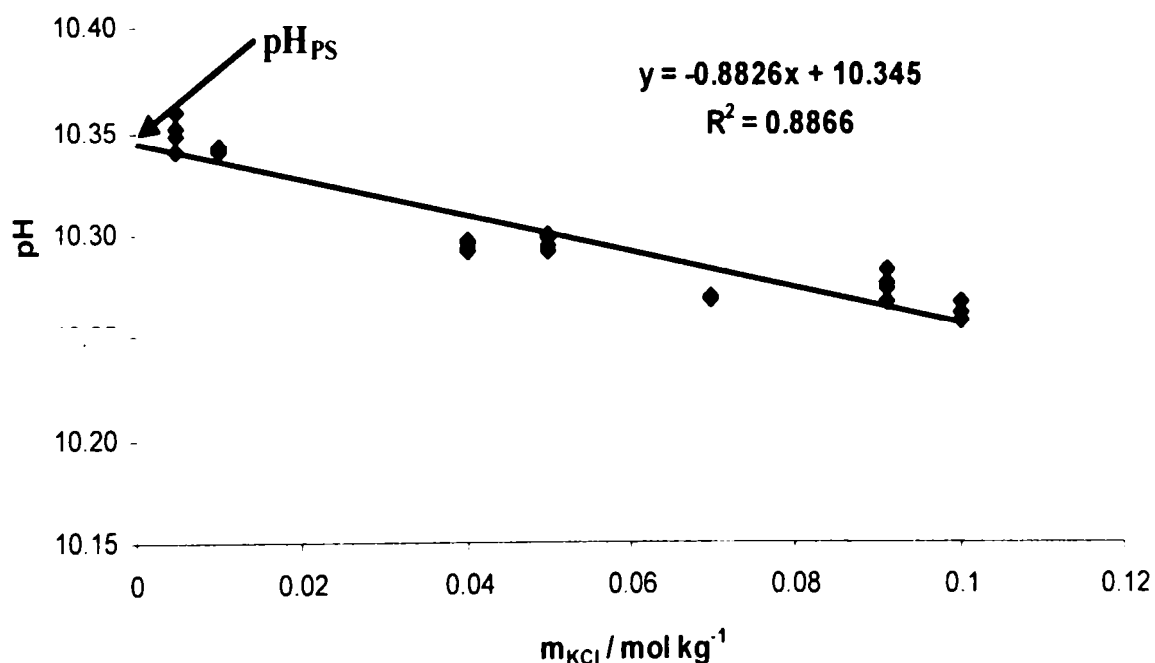


Figura III.43. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃), ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{KCl}} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la $\theta^\circ\text{C}$, Glicerină + Apă la fracția de masă $w = 0.2$

Tabelul III.57. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt|H₂ (1 atm)| Carbonat + KCl (m_{Cl}) în 20% Glicerină + Apă|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 283.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar Carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. GLY = Glicerină; W = Apă.

Solvent	GLY+W		
T / K	283.15		
	$m_{\text{KCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	0.100	0.85271	10.13816
	0.040	0.87572	10.16484
	0.005	0.92952	10.23057
	0.010	0.91146	10.20939
	0.050	0.87135	10.18116
	0.070	0.86169	10.14936
	0.091	0.85591	10.15699
ϵ	78.32		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	1.0487		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	5.66E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.46E+07		
pH_{PS}	10.219 ± 0.010		

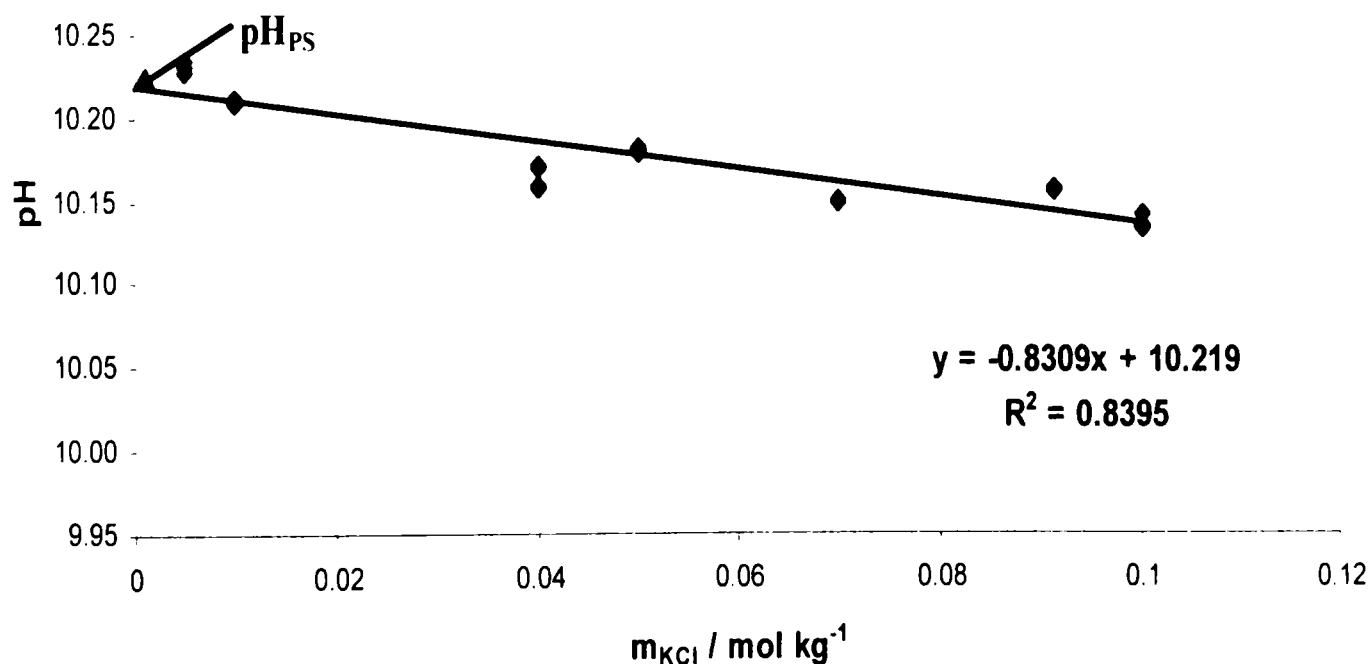


Figura III.44. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃), ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{KCl}} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la 10°C, Glicerină + Apă la fracția de masă $w = 0.2$

Tabelul III.58. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt|H₂ (1 atm)| Carbonat + KCl (m_{Cl}) în 20% Glicerină + Apă|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 298.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar Carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. GLY = Glicerină; W = Apă.

Solvent	GLY+W		
T / K	298.15		
	$m_{\text{KCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	0.100	0.86885	9.99289
	0.040	0.89338	10.02505
	0.005	0.94924	10.07773
	0.010	0.93058	10.06255
	0.050	0.88889	10.04337
	0.070	0.87863	10.00992
	0.091	0.87176	10.00422
ϵ	72.88		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	1.0451		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	5.82E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.49E+07		
pH_{PS}	10.073 ± 0.007		

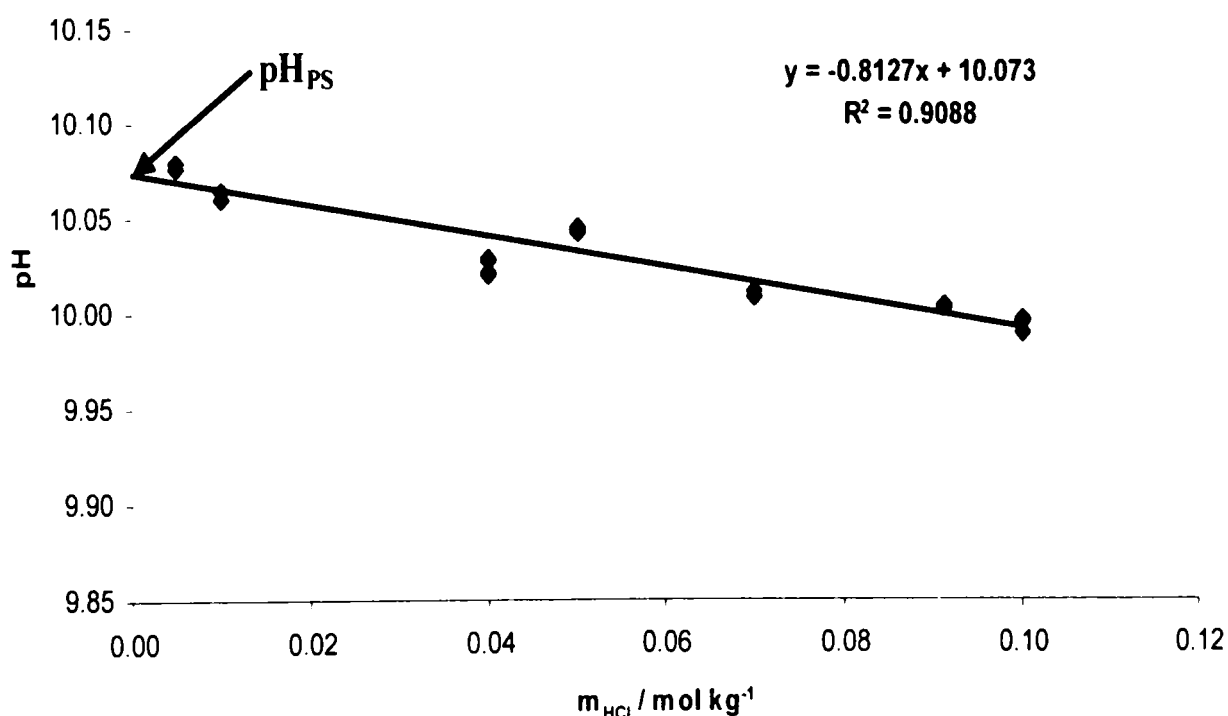


Figura III.45. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃), ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{KCl}} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la 25°C, Glicerină + Apă la fracția de masă $w = 0.2$

Tabelul III.59. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt|H₂ (1 atm)| Carbonat + KCl (m_{Cl}) în 20% Glicerină + Apă|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 313.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar Carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. GLY = Glicerină; W = Apă.

Solvent	GLY+W		
T / K	313.15		
	$m_{\text{KCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	0.100	0.88284	9.84954
	0.040	0.91122	9.92425
	0.005	0.96906	9.96380
	0.010	0.95003	9.95779
	0.020	0.93007	9.93325
	0.050	0.90503	9.91863
	0.070	0.89498	9.89669
	0.091	0.88801	9.89480
ϵ	67.81		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	1.039		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	6.01E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.52E+07		
pH_{PS}	9.965 ± 0.001		

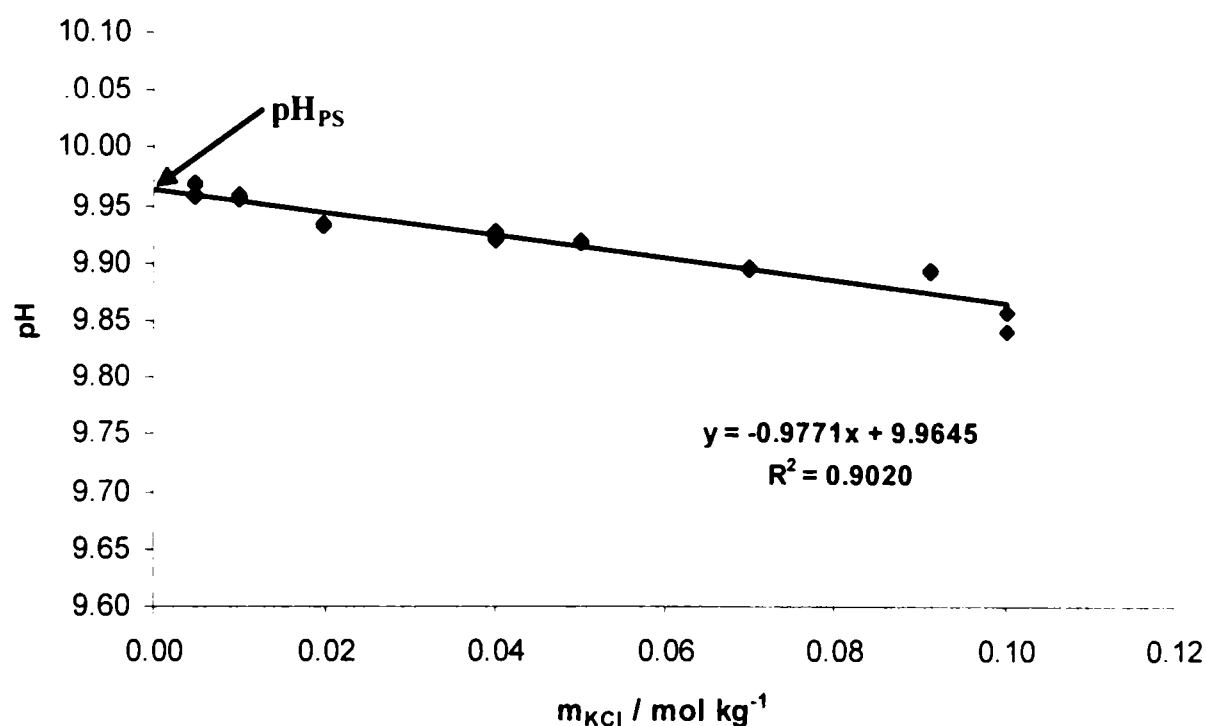


Figura III.46. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃), ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{KCl}} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la 40°C, Glicerină + Apă la fracția de masă $w = 0.2$

IV.2.2. Determinarea standardelor pH-metrice primare pH_{PS} în Glicerină + Apă ($w=0.4$)

Tabelul III.60. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt(H₂ (1 atm)|Fosfat echimolal + KCl (m_{Cl}) în 40% Glicerină + Apă|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 263.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar Fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. GLY = Glicerină; W = Apă.

Solvent	GLY+W		
T / K	263.15		
	$m_{KCl} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	0.005	0.71551	7.18300
	0.100	0.64330	7.07203
	0.040	0.66606	7.12617
	0.020	0.68326	7.16147
	0.070	0.65248	7.10037
ϵ	79.65		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	1.105		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	6.32E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.65E+07		
pH_{PS}	7.183 ± 0.006		

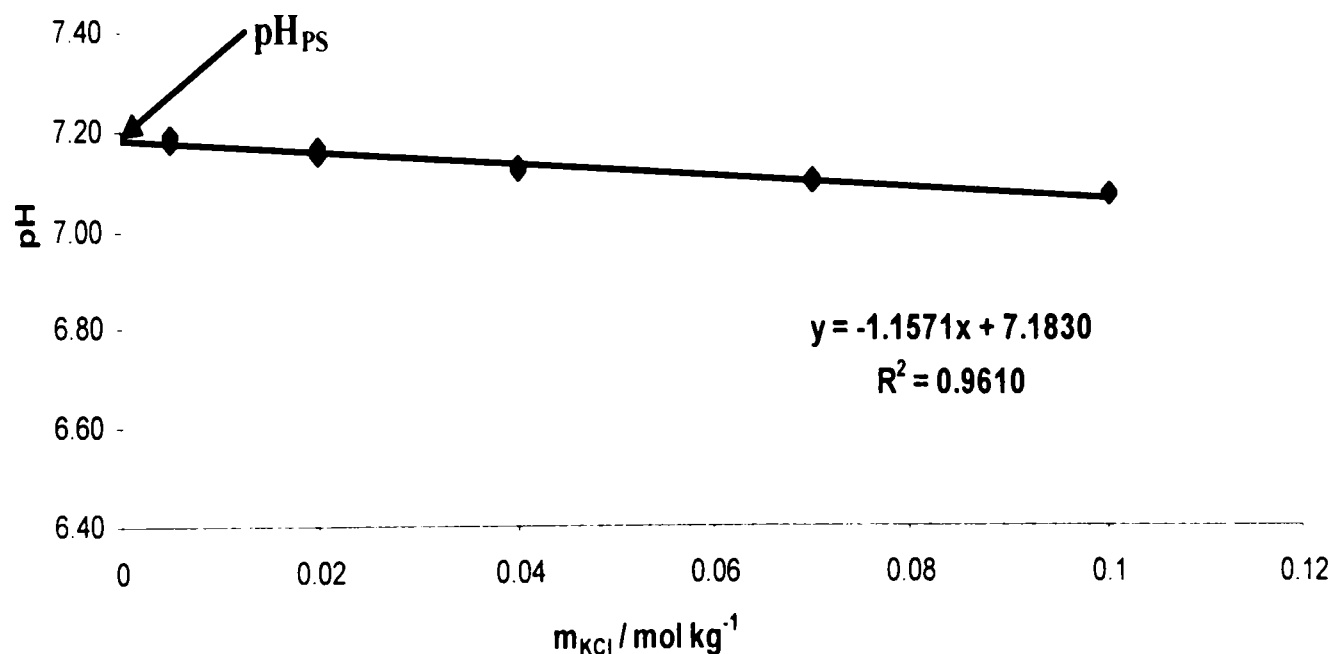


Figura III.47. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄) ca intersecția cu ordonata la $m_{KCl} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la $-10^{\circ}C$, Glicerină + Apă la fracția de masă $w = 0.4$

Tabelul III.61. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt|H₂ (1 atm)|Fosfat echimolal + KCl (m_{KCl}) în 40% Glicerină + Apă|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 283.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar Fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. GLY = Glicerină; W = Apă.

Solvent	GLY+W		
T / K	283.15		
	$m_{\text{KCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	0.005	0.73821	7.08501
	0.100	0.66095	6.98107
	0.040	0.68586	7.04307
	0.020	0.70366	7.06597
	0.070	0.67109	7.01429
ϵ	72.15		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	1.102		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	6.56E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.69E+07		
pH_{PS}	7.088 ± 0.001		

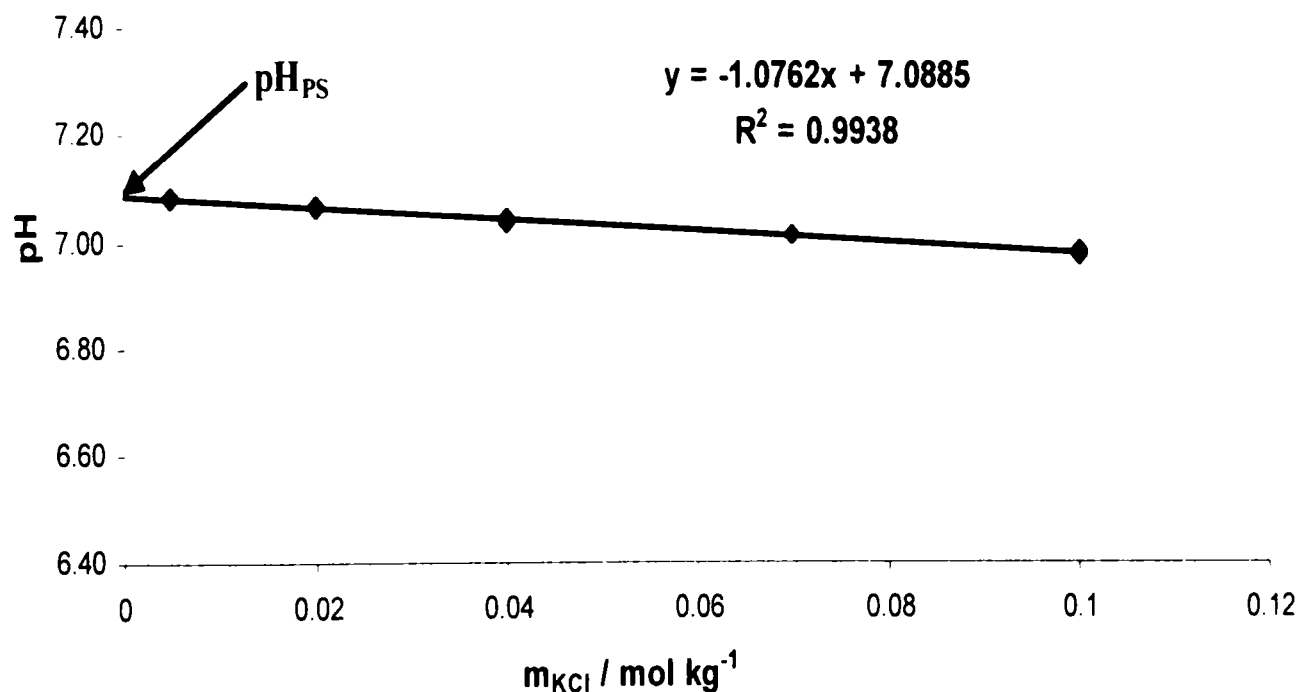


Figura III.48. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄) ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{KCl}} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la 10°C, Glicerină + Apă la fracția de masă $w = 0.4$

Tabelul III.62. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt|H₂ (1 atm)|Fosfat echimolal + KCl (m_{Cl}) în **40% Glicerină + Apă**|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de **298.15 K** la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al **tamponului primar Fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄)**, împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. GLY = Glicerină; W = Apă.

Solvent	GLY+W		
T / K	293.15		
	$m_{\text{KCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	0.005	0.75567	7.06240
	0.100	0.67428	6.95710
	0.040	0.70057	7.02059
	0.020	0.71954	7.04750
	0.070	0.68454	6.98343
ϵ	67.00		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	1.097		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	6.77E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.73E+07		
pH_{PS}	7.068 ± 0.003		

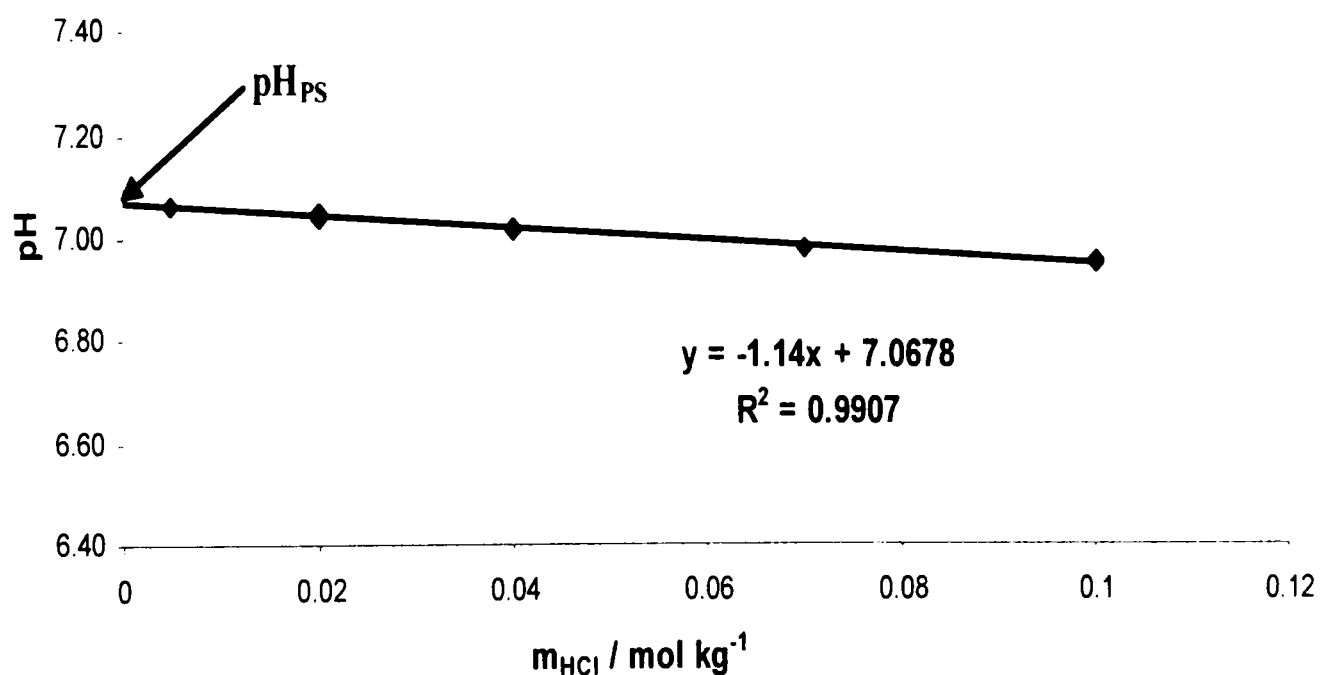


Figura III.49. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄) ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{KCl}} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la 25°C, Glicerină + Apă la fracția de masă $w = 0.4$

Tabelul III.63. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt|H₂ (1 atm)|Fosfat echimolal + KCl (m_{KCl}) în **40% Glicerină + Apă**|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de **313.15 K** la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al **tamponului primar Fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄)**, împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (= constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. GLY = Glicerină; W = Apă.

Solvent	GLY+W		
T / K	298.15		
	$m_{\text{KCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	0.005	0.77257	7.05952
	0.100	0.68713	6.95414
	0.040	0.71501	7.02236
	0.020	0.73447	7.04201
	0.005	0.69768	6.97702
ϵ	62.21		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	1.0895		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	7.01E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.76E+07		
pH_{PS}	7.065 ± 0.004		

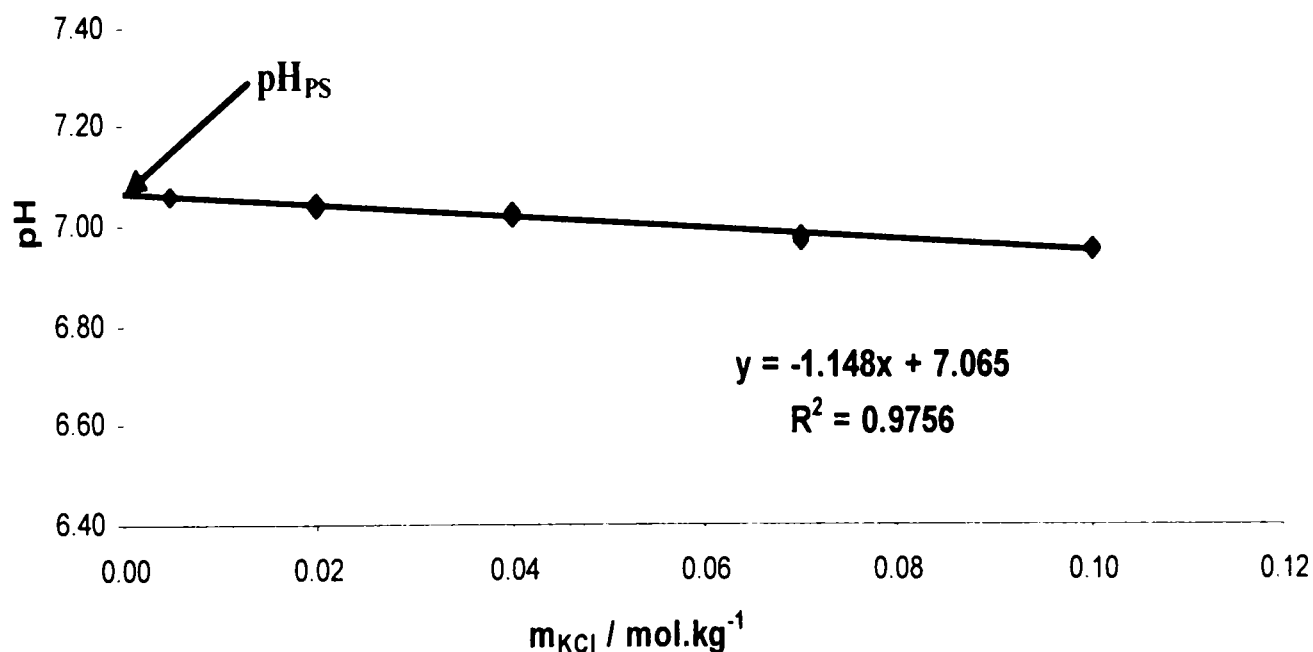


Figura III.50. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄) ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{KCl}} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la 40°C, Glicerină + Apă la fracția de masă $w = 0.4$

Tabelul III.64. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt|H₂ (1 atm)| Carbonat + KCl (m_{Cl}) în **40% Glicerină + Apă**|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de **263.15 K** la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al **tamponului primar Carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃)**, împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (=constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. GLY = Glicerină; W = Apă.

Solvent	GLY+W		
T / K	263.15		
	$m_{\text{KCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	0.005	0.89345	10.58790
	0.010	0.87800	10.59275
	0.100	0.82239	10.50189
	0.070	0.83308	10.55924
	0.040	0.84488	10.55082
ϵ	79.65		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	1.105		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	6.32E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.65E+07		
pH_{PS}	10.596 ± 0.011		

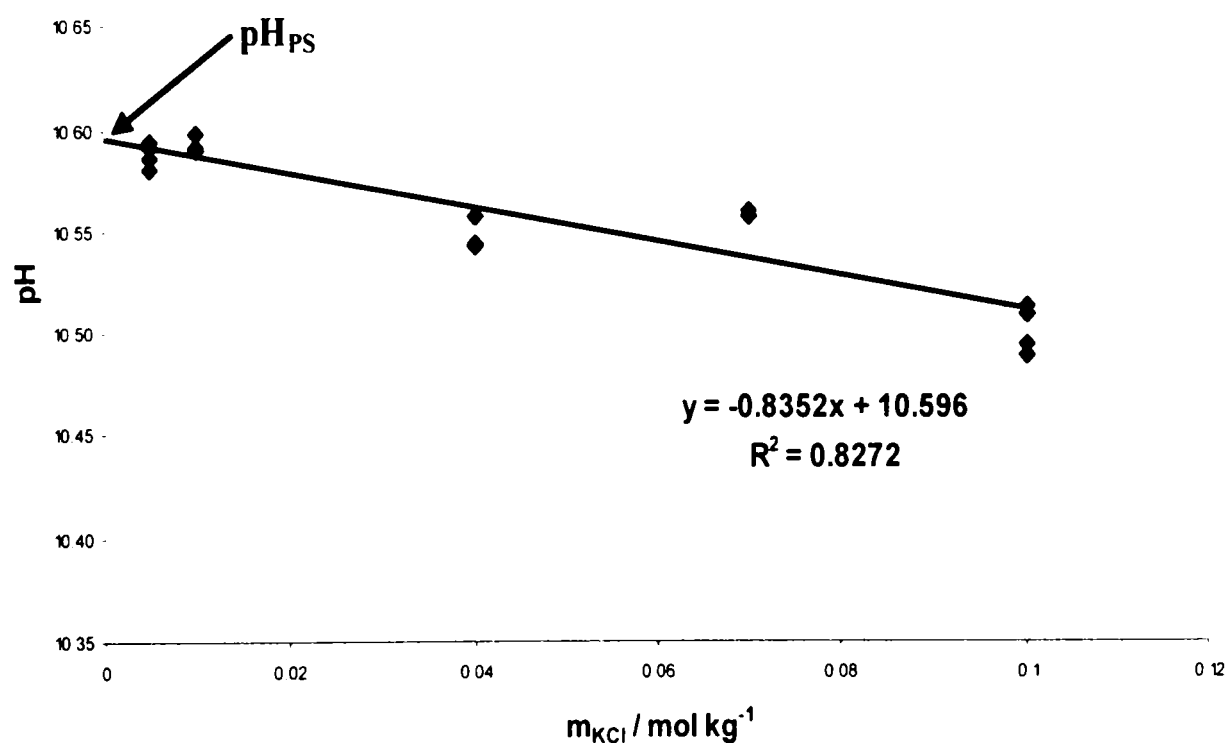


Figura III.51. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃), ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{KCl}} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la -10°C , Glicerină + Apă la fracția de masă $w = 0.4$

Tabelul III.65. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt|H₂ (1 atm)| Carbonat + KCl (m_{Cl}) în **40% Glicerină + Apă**|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de **283.15 K** la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al **tamponului primar Carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃)**, împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (=constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. GLY = Glicerină; W = Apă.

Solvent	GLY+W		
T / K	283.15		
	$m_{\text{KCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	0.005	0.92160	10.34626
	0.010	0.90555	10.36126
	0.100	0.84633	10.28061
	0.070	0.85587	10.30312
	0.040	0.86987	10.31818
ϵ	72.15		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	1.102		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	6.56E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.69E+07		
pH_{PS}	10.357 ± 0.007		

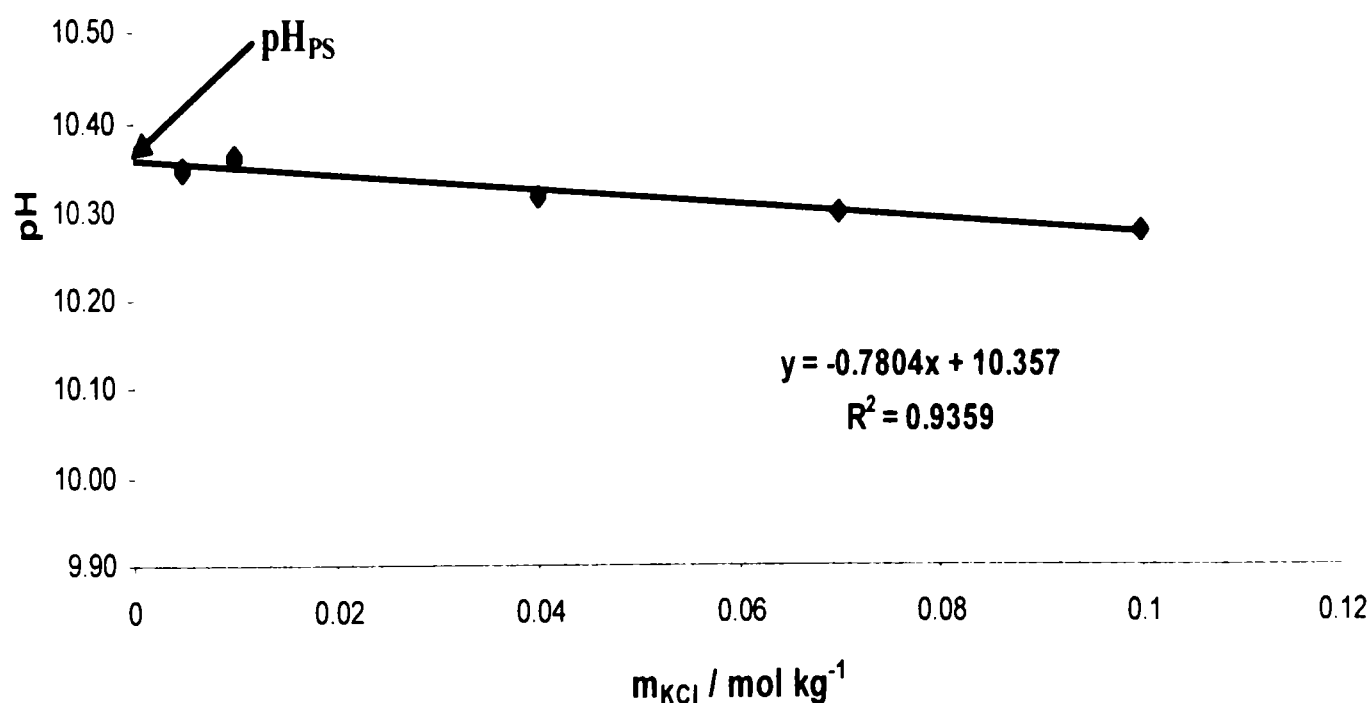


Figura III.52. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃), ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{KCl}} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la **10°C**, Glicerină + Apă la fracția de masă $w = 0.4$

Tabelul III.66. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned $\text{Pt}|\text{H}_2$ (1 atm)| Carbonat + KCl (m_{KCl}) în **40% Glicerină + Apă**|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de **298.15 K** la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al **tamponului primar Carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃)**, împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (=constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. GLY = Glicerină; W = Apă.

Solvent	GLY+W		
T / K	298.15		
	$m_{\text{KCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	0.005	0.94238	10.21555
	0.010	0.92518	10.22538
	0.100	0.86239	10.13670
	0.070	0.87339	10.17562
	0.040	0.88758	10.18150
ϵ	67.00		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	1.097		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	6.77E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.73E+07		
pH_{PS}	10.225 ± 0.008		

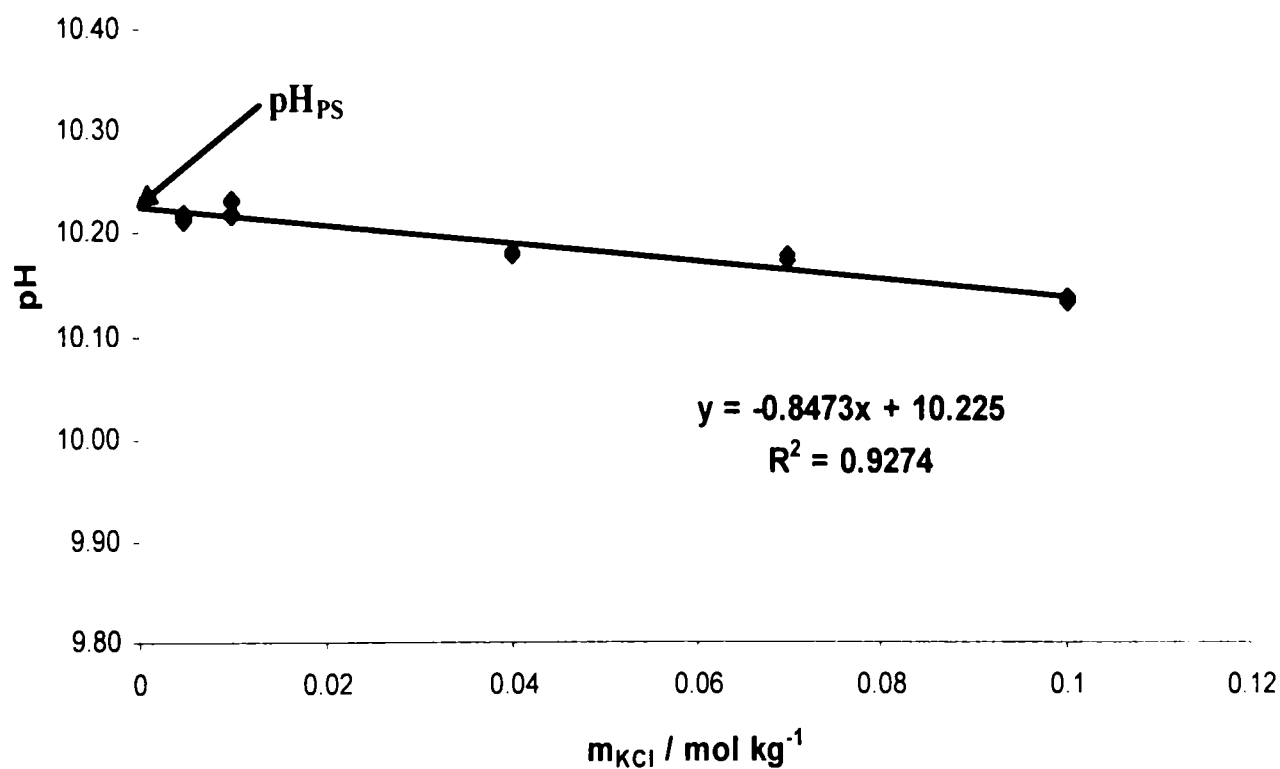


Figura III.53. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃), ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{KCl}} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la 25°C, Glicerină + Apă la fracția de masă $w = 0.4$

Tabelul III.67. Diferențele de potențial reversibile E'' ale celulei tip Harned Pt|H₂ (1 atm)| Carbonat + KCl (m_{Cl}) în **40% Glicerină + Apă**|AgCl|Ag|Pt măsurate la temperatura de 313.15 K la diverse molalități de KCl în electrolit mixt, pentru determinarea de pH_{PS} al tamponului primar Carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃), împreună cu valorile corespunzătoare folosite pentru mărimile auxiliare: constantele A și B ale lui Debye-Hückel, permitivitatea relativă (=constanta dielectrică) ϵ , densitatea ρ a solventului. GL.Y = Glicerină; W = Apă.

Solvent	GLY+W		
T / K	313.15		
	$m_{\text{KCl}} / (\text{mol kg}^{-1})$	E'' / V	pH
	0.005	0.96211	10.10714
	0.010	0.94253	10.09254
	0.100	0.87758	10.01917
	0.070	0.88897	10.05563
	0.040	0.90543	10.08688
ϵ	62.21		
$\rho / (\text{kg dm}^{-3})$	1.0895		
$A / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2})$	7.01E-01		
$B / (\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2} \text{nm}^{-1})$	3.76E+07		
pH_{PS}		10.110 ± 0.008	

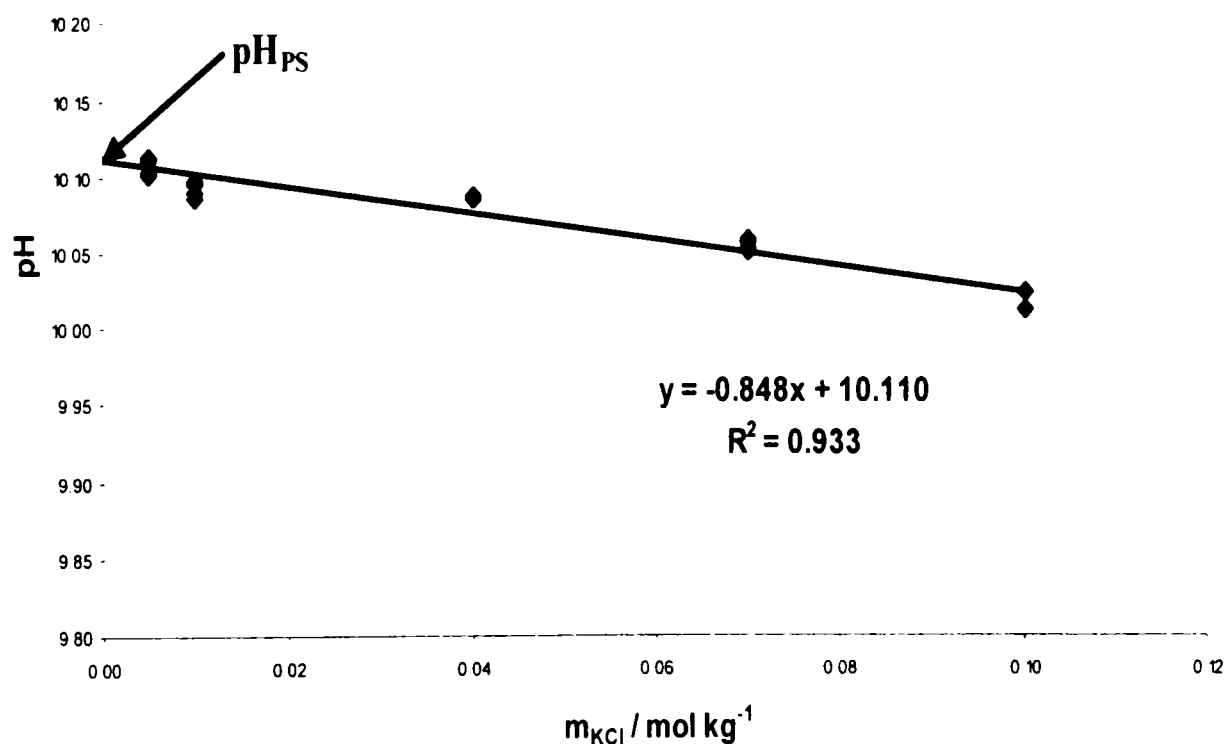


Figura III.54. Determinarea standardului primar pH_{PS} pentru tamponul primar Carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃), ca intersecția cu ordonata la $m_{\text{KCl}} = 0$ a dreptei pH_{calc} în funcție de m_{KCl} , la 40°C, Glicerină + Apă la fracția de masă $w = 0.4$

Prelucrarea datelor experimentale s-a realizat cu ajutorul programului Microsoft Excel, iar din analiza graficelor obținute se constată următoarele:

- regresia liniară pentru situația tamponului primar fosfat echimolal în amestecul Glicerină + Apă ($w = 0.2$) furnizează coeficienți de corelație foarte mici. Aceste valori se datorează dificultății de dizolvare a KCl în fosfat echimolal + Glicerină + Apă ($w = 0.2$). În contrast, aceste probleme nu apar pentru cazul solventului Glicerină + Apă ($w = 0.4$), pentru această situație coeficienții de regresie fiind foarte buni.
- regresia liniară pentru situația tamponului primar carbonat în amestecurile Glicerină + Apă ($w = 0.2$) și Glicerină + Apă ($w = 0.4$) furnizează coeficienți de corelație foarte buni.
- ecuațiile de regresie obținute permit estimarea valorilor pH-ului pentru tampoanele primare: fosfat echimolal și carbonat în Glicerină + Apă ($w = 0.2$) și Glicerină + Apă ($w = 0.4$) corespunzătoare diferitor molalități m_{KCl} încă nestudiate;
- pe baza ecuațiilor de regresie liniară s-au putut obține valorile standardelor pH-metrice primare pH_{PS} pentru tampoanele primare: fosfat echimolal și carbonat în Glicerină + Apă ($w = 0.2$) și Glicerină + Apă ($w = 0.4$), acestea corespunzând intersecției cu ordonata a dreptei de regresie (adică coeficientul liber al ecuațiilor de regresie obținute);

Totalitatea standardelor pH-metrice primare pH_{PS} determinate în solvenți N-Metilacetamidă, N-Metilacetamidă + Apă, Glicerină + Apă, sunt prezentate în tabelul III.68.

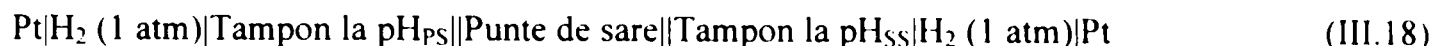
Tabelul III.68. pH-ul standard pentru diferite soluții tampon, în diverși solvenți și la diverse temperaturi T , împreună cu intervalul de incertitudine corespunzător. NMA = N-Metilacetamidă, GLY = Glicerină

Soluția tampon	Tipul de pH standard	Solvent	T / K
1	2	3	4
		NMA	
Hidrogen-orto-ftalat de potasiu - $KHC_8H_4O_4$	pH_{PS}	4.649 ± 0.041	308.15
		4.314 ± 0.068	313.15
		4.501 ± 0.045	318.15
		4.622 ± 0.052	323.15

1	2	3	4
	pH _{PS}	NMA, w=0.5	
Hidrogen-orto-ftalat de potasiu - $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$		4.290 ± 0.005	298.15
		4.193 ± 0.013	308.15
		4.211 ± 0.012	318.15
Fosfat echimolal – 0.025 m Na_2HPO_4 + 0.025 m KH_2PO_4	pH _{PS}	7.367 ± 0.022	298.15
		7.172 ± 0.020	308.15
		6.951 ± 0.019	318.15
Carbonat – 0.025 m NaHCO_3 + 0.025 m Na_2CO_3	pH _{PS}	10.636 ± 0.011	298.15
		10.356 ± 0.011	308.15
		10.106 ± 0.011	318.15
		GLY, w=0.2	
Fosfat echimolal – 0.025 m Na_2HPO_4 + 0.025 m KH_2PO_4	pH _{PS}	6.956 ± 0.001	268.15
		6.955 ± 0.013	273.15
		6.915 ± 0.019	283.15
		6.890 ± 0.016	298.15
		6.880 ± 0.017	313.15
		GLY, w=0.4	
Fosfat echimolal – 0.025 m Na_2HPO_4 + 0.025 m KH_2PO_4	pH _{PS}	7.183 ± 0.006	263.15
		7.088 ± 0.001	283.15
		7.068 ± 0.003	298.15
		7.065 ± 0.004	313.15
		GLY, w=0.2	
Carbonat – 0.025 m NaHCO_3 + 0.025 m Na_2CO_3	pH _{PS}	10.420 ± 0.008	268.15
		10.345 ± 0.007	273.15
		10.219 ± 0.010	283.15
		10.073 ± 0.007	298.15
		9.965 ± 0.001	313.15
		GLY, w=0.4	
Carbonat – 0.025 m NaHCO_3 + 0.025 m Na_2CO_3	pH _{PS}	10.596 ± 0.011	263.15
		10.357 ± 0.007	283.15
		10.225 ± 0.008	298.15
		10.110 ± 0.008	313.15

**IV.3. DETERMINAREA STANDARDDELOR pH-METRICE SECUNDARE pH_{SS}
PENTRU SOLVENȚI AMIDICI ȘI ALCOOLICI FOLOSIND DIVERSE SOLUȚII
TAMPON**

Așa cum s-a menționat în paragrafele introductive, determinarea standardelor secundare după norma IUPAC [28] este de preferabil a fi realizată pe baza măsurătorilor diferenței de potențial E_B a "celulei ireversibile" tip Baucke, având următoarea configurație:



în care valoarea standardului secundar pH_{SS} este obținută prin confruntarea directă cu un standard primar pH_{PS} apropiat. Ecuația operațională pentru aceste determinări este:

$$\text{pH}_{\text{SS}} = \text{pH}_{\text{PS}} - E_B / k + (E_L) \quad (\text{III.19})$$

unde, potențialul de contact lichid-lichid E_L trebuie să aibă o valoare $\leq 10\%$ din E_B

Valorile lui E_B corespunzătoare tamponelor studiate și temperaturilor de lucru sunt prezentate în tabelul III.69 pentru solvenții amidici și în tabelele III.70 – III.71 pentru cei alcoolici.

Tabelul III.69. Diferențele de potențial E_B ale celulei $\text{Pt|H}_2|\text{pH}_{\text{PS}}||\text{Punte de sare}||\text{pH}_2|\text{Pt}$ pentru trei soluții tampon de standard secundar măsurate în raport cu trei soluții tampon de standard primar la diferite temperaturi T într-o fracție de masă $w = 0.5$ N-metilacetamidă.

		SOLUȚIE TAMPON PRIMARĂ		
		Ftalat	Fosfat echimolal*	Carbonat
SOLUȚIE TAMPON SECUNDARĂ	T / K	E_B / V		
Tetroxalat	298.15	0.15244	0.30340	0.53770
	308.15	0.15532	0.31076	0.54590
	318.15	0.15759	0.32005	0.55541
Tartrat	298.15	0.02123	0.17219	0.40649
	308.15	0.01945	0.17489	0.41003
	318.15	0.01992	0.18238	0.41774
Fosfat ##	298.15	-0.21741	-0.06197	0.17318
	308.15	-0.21741	-0.06197	0.17317
	318.15	-0.22244	-0.05998	0.17538

0.03043 m Na_2HPO_4 + 0.008695 m KH_2PO_4

* 0.025 m Na_2HPO_4 + 0.025 m KH_2PO_4

Tabelul III.70. Diferențele de potențial E_B ale celulei $Pt|H_2|pH_{PS}||Punte\ de\ sare||pH_2|Pt$ pentru trei soluții tampon de standard secundar măsurate în raport cu trei soluții tampon de standard primar la diferite temperaturi T într-o fracție de masă $w = 0.2$ Glicerină.

		SOLUȚIE TAMPON PRIMARĂ		
		Ftalat	Fosfat echimolal*	Carbonat
SOLUȚIE TAMPON SECUNDARĂ	T / K	E_B / V		
Tetroxalat	268.15	0.13318	0.27688	0.45944
	273.15	0.13280	0.28595	0.46557
	283.15	0.13698	0.29365	0.48769
	298.15	0.14418	0.30654	0.49259
	313.15	0.15206	0.31910	0.50716
Tartrat	268.15	0.01829	0.16199	0.34455
	273.15	0.01751	0.17066	0.35028
	283.15	0.01851	0.17518	0.36922
	298.15	0.02124	0.18360	0.36965
	313.15	0.02548	0.19253	0.38058
Fosfat ##	268.15	-0.17858	-0.03488	0.14768
	273.15	-0.18360	-0.03044	0.14917
	283.15	-0.18828	-0.03160	0.16244
	298.15	-0.19481	-0.03245	0.15360
	313.15	-0.19730	-0.03025	0.15780

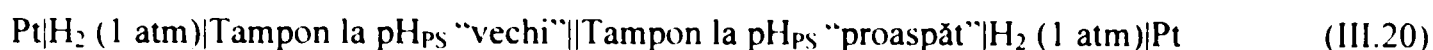
0.03043 m Na_2HPO_4 + 0.008695 m KH_2PO_4

* 0.025 m Na_2HPO_4 + 0.025 m KH_2PO_4

Tabelul III.71. Diferențele de potențial E_B ale celulei $Pt|H_2|pH_{PS}||Punte\ de\ sare||pH_2|Pt$ pentru trei soluții tampon de standard secundar măsurate în raport cu trei soluții tampon de standard primar la diferite temperaturi T într-o fracție de masă $w = 0.4$ Glicerină.

		SOLUȚIE TAMPON PRIMARĂ		
		Ftalat	Fosfat echimolal*	Carbonat
SOLUȚIE TAMPON SECUNDARĂ	T / K	E_B / V		
Tetroxalat	263.15	0.13500	0.27619	0.45411
	283.15	0.14384	0.29349	0.47743
	298.15	0.14475	0.30200	0.48666
	313.15	0.15866	0.32126	0.51352
Tartrat	263.15	0.01672	0.15791	0.33582
	283.15	0.01933	0.16898	0.35292
	298.15	0.02356	0.18081	0.36547
	313.15	0.02307	0.18567	0.37793
Fosfat ##	263.15	-0.16846	-0.02728	0.15064
	283.15	-0.18113	-0.03147	0.15246
	298.15	-0.18944	-0.03219	0.15246
	313.15	-0.19639	-0.03379	0.15847

Un caz particular de folosire a celulei tip Baucke apare atunci când se dorește testarea fiabilității unui standard nou preparat prin comparare directă cu un standard „vechi” având aceeași compoziție nominală: în această situație celula (III.18) se transformă într-o celulă cu o configurație mai simplă (III.20). În această situație puntea de sare este înlăturată deoarece cele două standarde au aceeași compoziție nominală conducând la un potențial de difuzie nul.



Și în această situație ecuația de calcul rămâne tot ecuația (III.19) în care anularea valorii potențialului de difuzie este evidentă. Atât pentru situația celulei (III.18) cât și pentru a celulei (III.20) diferențele de potențial în cauză sunt destul de mici. Drept urmare, pentru a garanta o bună precizie de măsurare a valorii E_B , este recomandată utilizarea potențiometrului (chiar și a unui voltmetru electronic, cu o precizie de citire de 1/1000) pentru a avea o precizie de citire de 1/1.000.000. Trebuie avut în vedere că datorită rezistenței interne scăzute a acestor două celule, nu este necesară introducerea unui electrod de sticlă.

În tabelul III.72 sunt prezentate rezultatele privitoare la determinarea standardelor pH-metrice secundare pH_{SS} în N-Metilacetamidă + Apă, Glicerină + Apă [1].

Tabelul III.72. pH-ul standard secundar pH_{SS} pentru diferite soluții tampon, în diverși solvenți și la diverse temperaturi T . NMA = N-Metilacetamidă, GLY = Glicerină

Soluția tampon	Tipul de pH standard	Solvent	T / K
1	2	3	4
		NMA, $w=0.5$	
Tetraoxalat – $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	pH_{SS}	1.611	298.15
		1.608	308.15
		1.686	318.15
Tartrat – $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	pH_{SS}	3.981	298.15
		3.896	308.15
		3.866	318.15
Fosfat $0.03043 \text{ m Na}_2\text{HPO}_4 + 0.008695 \text{ m KH}_2\text{PO}_4$	pH_{SS}	7.941	298.15
		7.770	308.15
		7.705	318.15

1	2	3	4
		GLY, w=0.2	
Tetraoxalat – $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	pH _{SS}	1.745	268.15
		1.709	273.15
		1.669	283.15
		1.733	298.15
		1.760	313.15
Tartrat – $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	pH _{SS}	3.881	268.15
		3.837	273.15
		3.764	283.15
		3.811	298.15
		3.797	313.15
Fosfat 0.03043 m Na_2HPO_4 + 0.008695 m KH_2PO_4	pH _{SS}	7.604	268.15
		7.547	273.15
		7.457	283.15
		7.463	298.15
		7.382	313.15
		GLY, w=0.4	
Tetraoxalat – $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	pH _{SS}	1.886	263.15
		1.856	283.15
		1.975	298.15
		1.888	313.15
Tartrat – $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	pH _{SS}	4.149	263.15
		4.074	283.15
		4.024	298.15
		4.069	313.15
Fosfat 0.03043 m Na_2HPO_4 + 0.008695 m KH_2PO_4	pH _{SS}	7.698	263.15
		7.642	283.15
		7.624	298.15
		7.601	313.15



VALIDAREA STANDARDDELOR pH-METRICE PRIMARE ȘI SECUNDARE OBTINUTE PRIN VERIFICAREA LEGII NERNST

Pentru a verifica veridicitatea și adecvanța standardelor determinate experimental trebuie avute în vedere următoarele aspecte. Dacă se consideră că, în orice solvent și la orice temperatură, toate standardele (fie primare, fie secundare) sunt corect determinate, atunci diferența de potențial reversibilă E_H a următoarei celule:



trebuie să varieze liniar cu pH-ul după o dependență egală cu coeficientul k din ecuația Nernst.

Valoarea teoretică a acestui coeficient ($k_{teoretic}$) este dată de expresia:

$$k = 2.303(RT / F) \quad (\text{III.22})$$

unde: $R = 8.314510 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ – constanta generală a gazelor; $F = 96485.31 \text{ C mol}^{-1}$ – constanta lui Faraday; T – temperatura absolută, K.

Urmărind acest principiu, procedura practică de validare a standardelor pH-metrice a constat în:

- reprezentarea grafică a diferențelor de potențial reversibile E_H în funcție de pH, pentru cele șase soluții tampon studiate;
- trasarea dreptei de regresie liniară, panta acestei drepte constituind valoarea experimentală a coeficientului k .

Drept indicator al concordanței între valoarea teoretică și valoarea experimentală a coeficientului k s-a utilizat eroarea relativă e :

$$e = \frac{k_{teoretic} - k_{experimental}}{k_{teoretic}} \cdot 100, \% \quad (\text{III.23})$$

O valoare cât mai mică a erorii relative e indică o valoare experimentală corect

determinată, respectiv validează valorile standardelor pH-metrice primare și secundare obținute.

În continuare vor fi prezentate tabelar valorile diferențelor de potențial reversibile E_H și ale standardelor pH-metrice pentru cele șase soluții tampon studiate, la diferite temperaturi și în diferiți solvenți.

Prelucrarea datelor experimentale și reprezentarea grafică s-a realizat cu ajutorul programului Microsoft Excel. Graficele ce urmează fiecărui tabel prezintă rezultatele experimentale, dreptele de regresie liniară trasate pentru fiecare solvent și fiecare temperatură de lucru în vederea determinării, precum și ecuațiile de regresie liniară.

V.1. VALIDAREA STANDARDDELOR pH-METRICE OBȚINUTE FOLOSIND SOLVENȚI AMIDICI

Tabelul III.73. Diferențele de potențial reversibile E_H ale celulei Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință pentru șase standarde de pH (primare și secundare) la $T = 298.15 K$, într-un amestec de N-Metilacetamidă + Apă cu o fracție de masă $w=0.5$

Soluție tampon	Compoziție	Valoare pH standard		E_H / V
		pH_{PS}	pH_{SS}	
Ftalat	0.05 m KHC ₈ H ₄ O ₄	4.29		0.5315
Fosfat echimolal	0.025 m Na ₂ HPO ₄ + 0.025 m KH ₂ PO ₄	7.37		0.6825
Carbonat	0.025 m NaHCO ₃ + 0.025 m Na ₂ CO ₃	10.64		0.9168
Tetraoxalat	0.05 m KH ₃ C ₄ O ₈ · 2H ₂ O		1.61	0.3855
Tartrat	0.01 m KHC ₄ H ₄ O ₆		3.98	0.5167
Fosfat	0.03043 m Na ₂ HPO ₄ + 0.008695 m KH ₂ PO ₄		7.94	0.7511

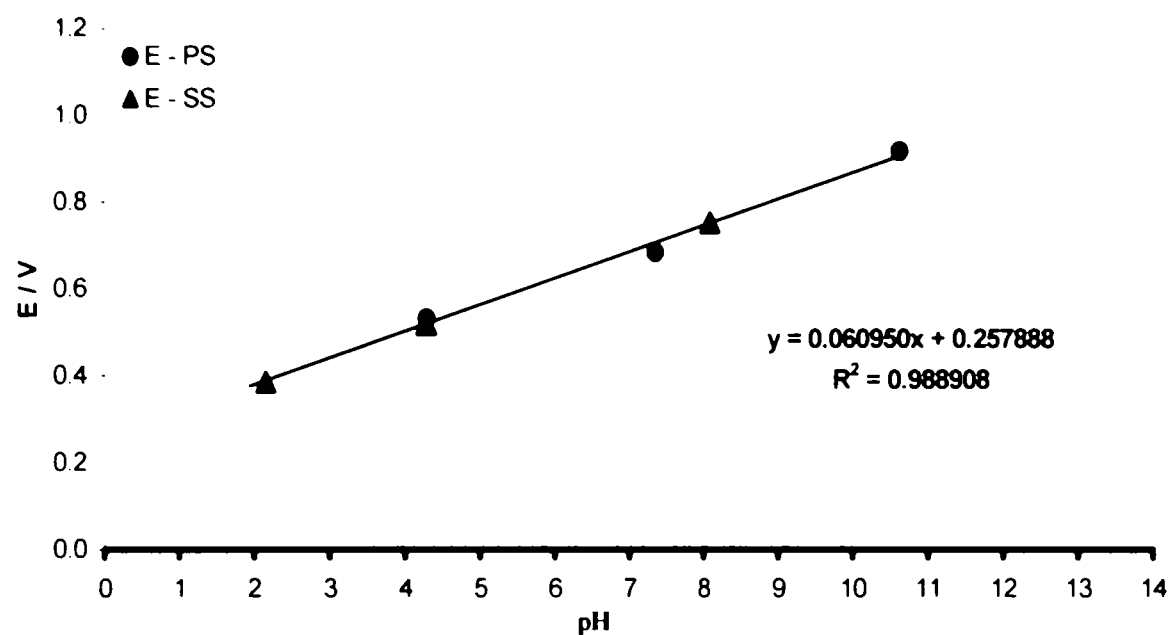


Figura III.55. Verificarea standardelor pH-metrice pentru celula $\text{Pt}|\text{H}_2 (101.325 \text{ kPa})|\text{pH}_{\text{PS}}$ Soluție|Punte de sare|Electrod de referință la $T = 25^\circ\text{C}$, într-un amestec de N-Metilacetamidă + Apă cu o fracție de masă $w = 0.5$

Din analiza graficului se observă că valorile erorilor relative obținute demonstrează o bună concordanță între valoarea teoretică și cea experimentală a coeficientului k din ecuația Nernst, având un coeficient de corelație aproape de 1, validând astfel valorile standardelor pH-metrice primare și secundare obținute.

Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului k , coeficientul de corelație R^2 precum și valoarea erorii relative e sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.74. Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului Nernst, k și indicatorii de adecvanță între aceste valori

$T, ^\circ\text{C}$	k_{teoretic}	$k_{\text{experimental}}$	R^2	$e, \%$
25	0.05916	0.06095	0.9889	-3.026

Tabelul III.75. Diferențele de potențial reversibile E_H ale celulei $Pt|H_2 (101.325 \text{ kPa})|pH_{PS} \text{ Soluție}|Punte \text{ de sare}|Electrod \text{ de referință}$ pentru șase standarde de pH (primare și secundare) la $T = 308.15 \text{ K}$, într-un amestec de N-Metilacetamidă + Apă cu o fracție de masă $w=0.5$

Soluție tampon	Compoziție	Valoare pH standard		E_H / V
		pH_{PS}	pH_{SS}	
Ftalat	0.05 m $KHC_8H_4O_4$	4.19		0.53284
Fosfat echimolal	0.025 m Na_2HPO_4 + 0.025 m KH_2PO_4	7.17		0.68828
Carbonat	0.025 m $NaHCO_3$ + 0.025 m Na_2CO_3	10.36		0.92342
Tetraoxalat	0.05 m $KH_3C_4O_8 \cdot 2H_2O$		1.61	0.37752
Tartrat	0.01 m $KHC_4H_4O_6$		3.90	0.51339
Fosfat	0.03043 m Na_2HPO_4 + 0.008695 m KH_2PO_4		7.77	0.75025

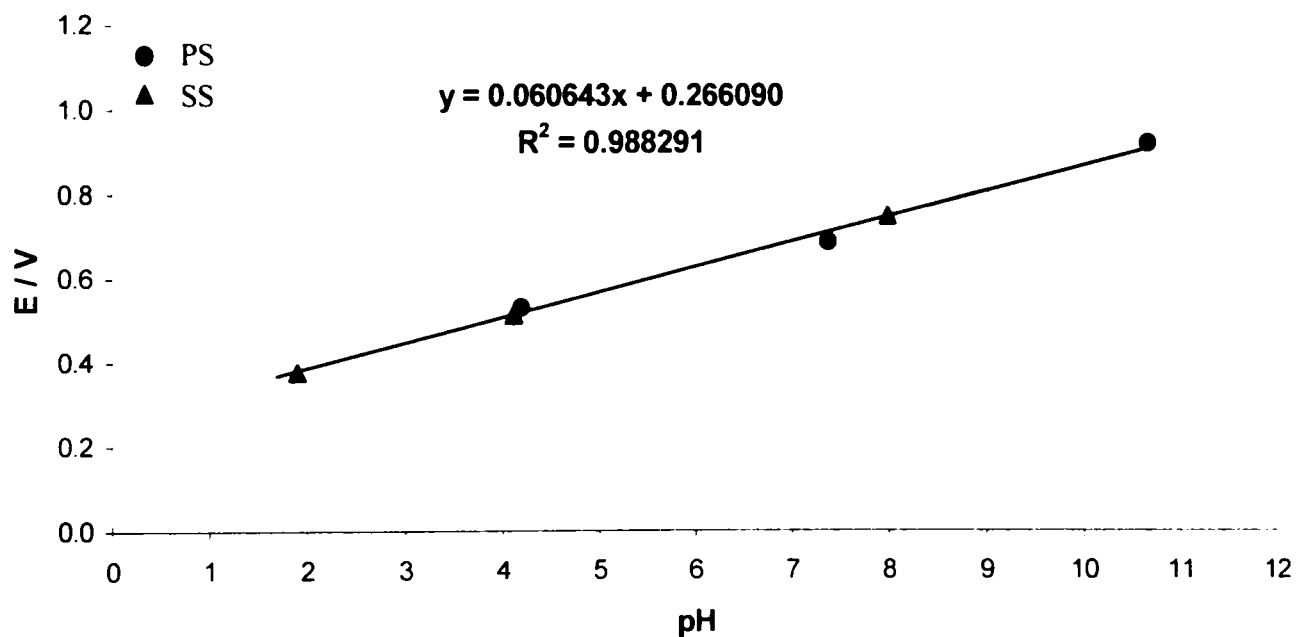


Figura III.56. Verificarea standardelor pH-metrice pentru celula $Pt|H_2 (101.325 \text{ kPa})|pH_{PS} \text{ Soluție}|Punte \text{ de sare}|Electrod \text{ de referință}$ la $T = 35^\circ C$, într-un amestec de N-Metilacetamidă + Apă cu o fracție de masă $w = 0.5$

Analizând graficul se observă că valorile erorilor relative obținute demonstrează o bună concordanță între valoarea teoretică și cea experimentală a coeficientului k din ecuația Nernst, având un coeficient de corelație aproape de 1, validând astfel valorile standardelor pH-metrice

primare și secundare obținute.

Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului k , coeficientul de corelație R^2 precum și valoarea erorii relative e sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.76. Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului Nernst, k și indicatorii de adecvănță între aceste valori

T, °C	k_{teoretic}	$k_{\text{experimental}}$	R^2	$e, \%$
35	0.06114	0.06064	0.9882	0.82

Tabelul III.77. Diferențele de potențial reversibile E_H ale celulei Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință pentru șase standarde de pH (primare și secundare) la $T = 318.15 \text{ K}$, într-un amestec de N-metilacetamidă + Apă cu o fracție de masă $w=0.5$

Soluție tampon	Compoziție	Valoare pH standard		E_H / V
		pH_{PS}	pH_{SS}	
Ftalat	0.05 m KHC ₈ H ₄ O ₄	4.21		0.53462
Fosfat echimolal	0.025 m Na ₂ HPO ₄ + 0.025 m KH ₂ PO ₄	6.95		0.69708
Carbonat	0.025 m NaHCO ₃ + 0.025 m Na ₂ CO ₃	10.11		0.93244
Tetraoxalat	0.05 m KH ₃ C ₄ O ₈ · 2H ₂ O		1.69	0.38453
Tartrat	0.01 m KHC ₄ H ₄ O ₆		3.87	0.52222
Fosfat	0.03043 m Na ₂ HPO ₄ + 0.008695 m KH ₂ PO ₄		7.71	0.76471

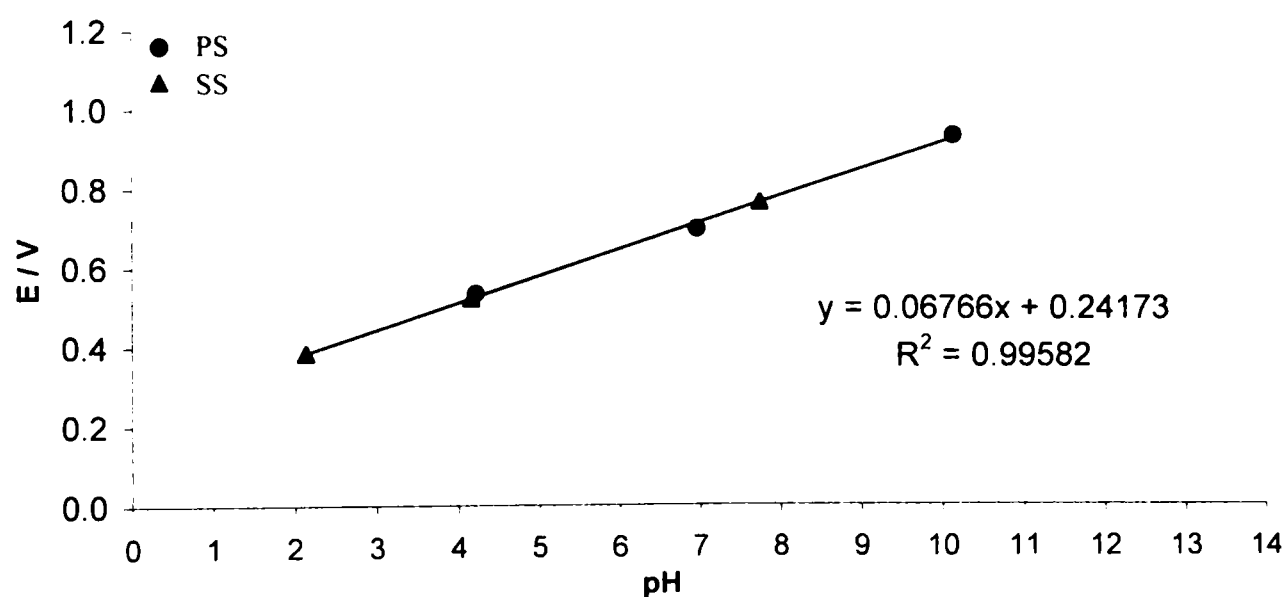


Figura III.57. Verificarea standardelor pH-metrice pentru celula Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS}

Soluție|Punte de sare|Electrod de referință la $T = 45^{\circ}\text{C}$, într-un amestec de N-Metilacetamidă +
Apă cu o fracție de masă $w = 0.5$

Din analiza graficului se observă că valorile erorilor relative obținute demonstrează o bună concordanță între valoarea teoretică și cea experimentală a coeficientului k din ecuația Nernst, având un coeficient de corelație aproape de 1, validând astfel valorile standardelor pH-metrice primare și secundare obținute.

Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului k , coeficientul de corelație R^2 precum și valoarea erorii relative e sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.78. Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului Nernst, k și indicatorii de adecvanță între aceste valori

T, °C	k_{teoretic}	$k_{\text{experimental}}$	R^2	$e, \%$
45	0.06313	0.06765	0.9958	-7.18

V.2. VALIDAREA STANDARDDELOR pH-METRICE OBTINUTE FOLOSIND SOLVENȚI ALCOOLICI

Tabelul III.79. Diferențele de potențial reversibile E_H ale celulei Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință pentru șase standarde de pH (primare și secundare) la $T = 268.15 \text{ K}$, într-un amestec de Glicerină + Apă cu o fracție de masă $w = 0.2$

Soluție tampon	Compoziție	Valoare pH standard		E_H / V
		pH_{PS}	pH_{SS}	
Ftalat	0.05 m $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	4.16		0.48819
Fosfat echimolal	0.025 m Na_2HPO_4 + 0.025 m KH_2PO_4	6.96		0.63189
Carbonat	0.025 m NaHCO_3 + 0.025 m Na_2CO_3	10.42		0.81444
Tetraoxalat	0.05 m $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		1.75	0.35986
Tartrat	0.01 m $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$		3.88	0.47473
Fosfat	0.03043 m Na_2HPO_4 + 0.008695 m KH_2PO_4		7.60	0.67163

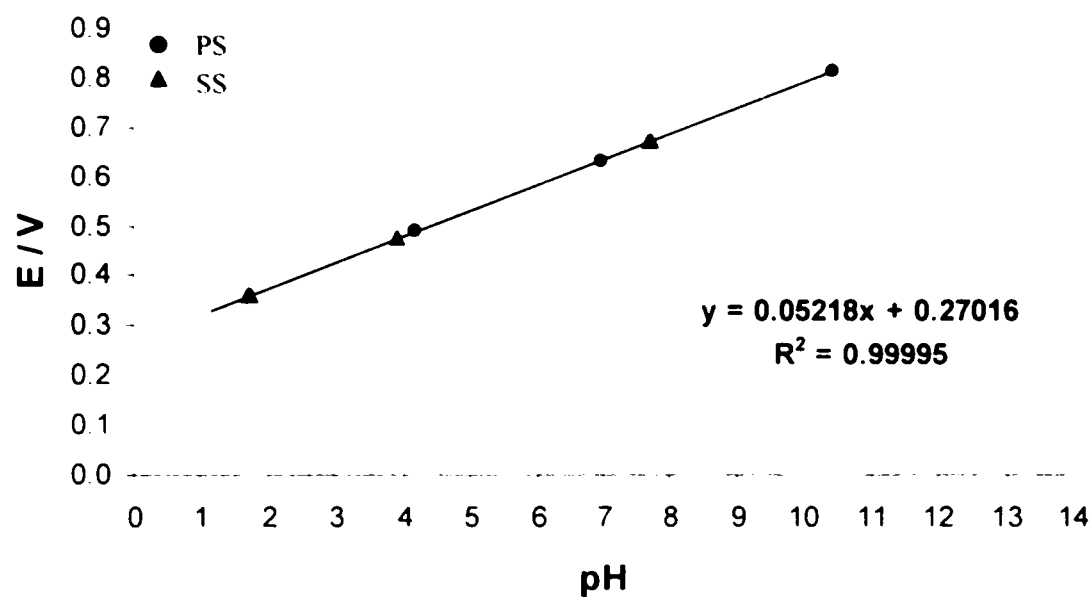


Figura III.58. Verificarea standardelor pH-metrice pentru celula $\text{Pt}|\text{H}_2 (101.325 \text{ kPa})|\text{pH}_{\text{PS}}$ Soluție|Punte de sare|Electrod de referință la $T = -5^\circ\text{C}$, într-un amestec de Glicerină + Apă cu o fracție de masă $w = 0.2$

Din analiza graficului se observă că valorile erorilor relative obținute demonstrează o bună concordanță între valoarea teoretică și cea experimentală a coeficientului k din ecuația Nernst, având un coeficient de corelație aproape de 1, validând astfel valorile standardelor pH-metrice primare și secundare obținute.

Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului k , coeficientul de corelație R^2 precum și valoarea erorii relative e sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.80. Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului Nernst, k și indicatorii de adecvanță între aceste valori

$T, ^\circ\text{C}$	k_{teoretic}	$k_{\text{experimental}}$	R^2	$e, \%$
-5	0.05321	0.05218	0.9999	1.93

Tabelul III.81. Diferențele de potențial reversibile E_H ale celulei Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință pentru șase standarde de pH (primare și secundare) la $T = 273.15\text{ K}$, într-un amestec de Glicerină + Apă cu o fracție de masă $w = 0.2$

Soluție tampon	Compoziție	Valoare pH standard		E_H / V
		pH_{PS}	pH_{SS}	
Ftalat	0.05 m KHC ₈ H ₄ O ₄	4.16		0.48719
Fosfat echimolal	0.025 m Na ₂ HPO ₄ + 0.025 m KH ₂ PO ₄	6.95		0.64035
Carbonat	0.025 m NaHCO ₃ + 0.025 m Na ₂ CO ₃	10.34		0.81997
Tetraoxalat	0.05 m KH ₃ C ₄ O ₈ · 2H ₂ O		1.71	0.35956
Tartrat	0.01 m KHC ₄ H ₄ O ₆		3.84	0.47498
Fosfat	0.03043 m Na ₂ HPO ₄ + 0.008695 m KH ₂ PO ₄		7.55	0.67596

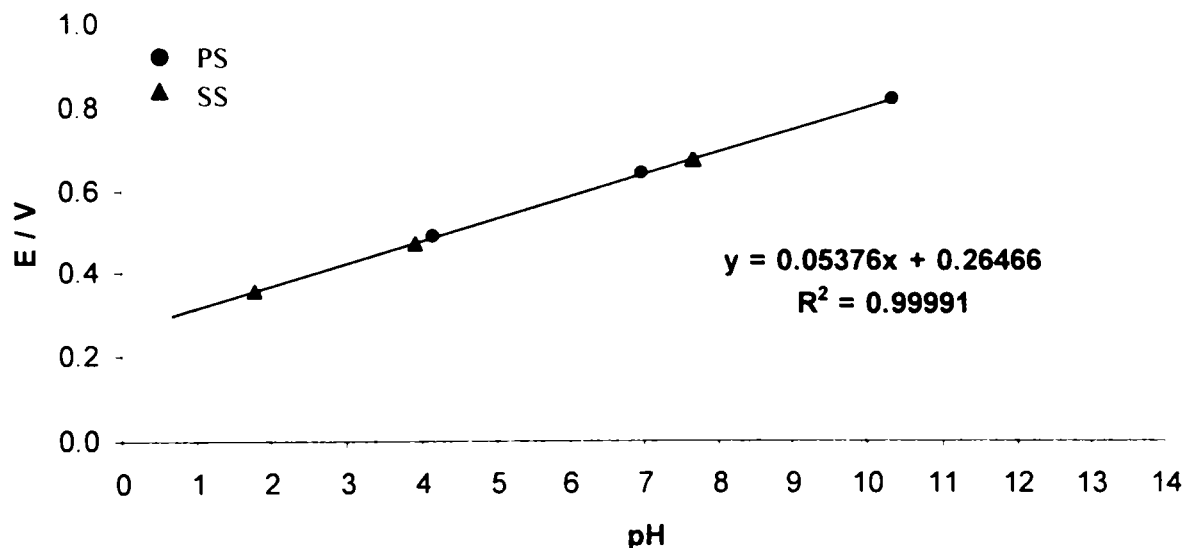


Figura III.59. Verificarea standardelor pH-metrice pentru celula Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință la $T = 0^\circ\text{C}$, într-un amestec de Glicerină + Apă cu o fracție de masă $w = 0.2$

Din analiza graficului se observă că valorile erorilor relative obținute demonstrează o bună concordanță între valoarea teoretică și cea experimentală a coeficientului k din ecuația Nernst, având un coeficient de corelație aproape de 1, validând astfel valorile standardelor pH-metrice primare și secundare obținute.

Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului k , coeficientul de corelație R^2 precum și valoarea erorii relative e sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.82. Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului Nernst, k și indicatorii de adecvănță între aceste valori

T, °C	k_{teoretic}	$k_{\text{experimental}}$	R^2	e, %
0	0.05420	0.05367	0.9999	0.81

Tabelul III.83. Diferențele de potențial reversibile E_H ale celulei Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință pentru șase standarde de pH (primare și secundare) la $T = 283.15 \text{ K}$, într-un amestec de Glicerină + Apă cu o fracție de masă $w = 0.2$

Soluție tampon	Compoziție	Valoare pH standard		E_H / V
		pH _{PS}	pH _{SS}	
Ftalat	0.05 m KHC ₈ H ₄ O ₄	4.16		0.48728
Fosfat echimolal	0.025 m Na ₂ HPO ₄ + 0.025 m KH ₂ PO ₄	6.91		0.64395
Carbonat	0.025 m NaHCO ₃ + 0.025 m Na ₂ CO ₃	10.22		0.83799
Tetraoxalat	0.05 m KH ₃ C ₄ O ₈ · 2H ₂ O		1.67	0.35030
Tartrat	0.01 m KHC ₄ H ₄ O ₆		3.76	0.46877
Fosfat	0.03043 m Na ₂ HPO ₄ + 0.008695 m KH ₂ PO ₄		7.46	0.67555

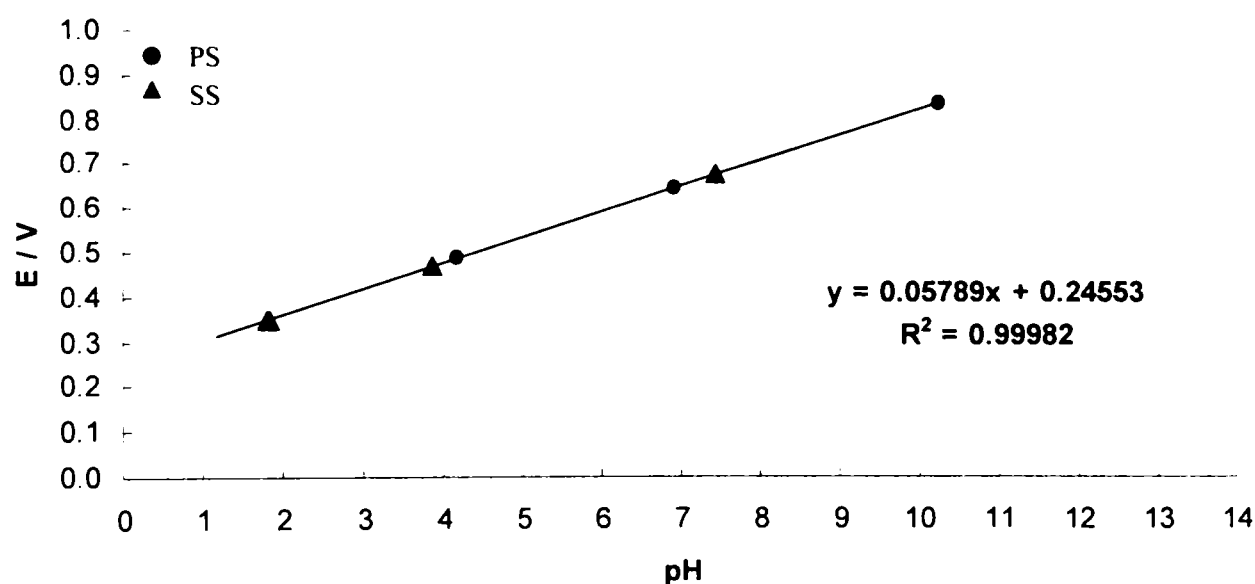


Figura III.60. Verificarea standardelor pH-metrice pentru celula Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință la $T = 10^\circ\text{C}$, într-un amestec de Glicerină + Apă cu o fracție de masă $w = 0.2$

Din analiza graficului se observă că valorile erorilor relative obținute demonstrează o bună concordanță între valoarea teoretică și cea experimentală a coeficientului k din ecuația Nernst, având un coeficient de corelație aproape de 1, validând astfel valorile standardelor pH-metrice primare și secundare obținute.

Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului k , coeficientul de corelație R^2 precum și valoarea erorii relative e sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.84. Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului Nernst, k și indicatorii de adecvănță între aceste valori

T, °C	k_{teoretic}	$k_{\text{experimental}}$	R^2	$e, \%$
10	0.05618	0.05789	0.9998	-3.04

Tabelul III.85. Diferențele de potențial reversibile E_H ale celulei Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință pentru șase standarde de pH (primare și secundare) la $T = 298.15 \text{ K}$, într-un amestec de Glicerină + Apă cu o fracție de masă $w = 0.2$

Soluție tampon	Compoziție	Valoare pH standard		E_H / V
		pH_{PS}	pH_{SS}	
Ftalat	0.05 m $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	4.17		0.49188
Fosfat echimolal	0.025 m Na_2HPO_4 + 0.025 m KH_2PO_4	6.89		0.65424
Carbonat	0.025 m NaHCO_3 + 0.025 m Na_2CO_3	10.07		0.84029
Tetraoxalat	0.05 m $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		1.73	0.35413
Tartrat	0.01 m $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$		3.81	0.47701
Fosfat	0.03043 m Na_2HPO_4 + 0.008695 m KH_2PO_4		7.46	0.69313

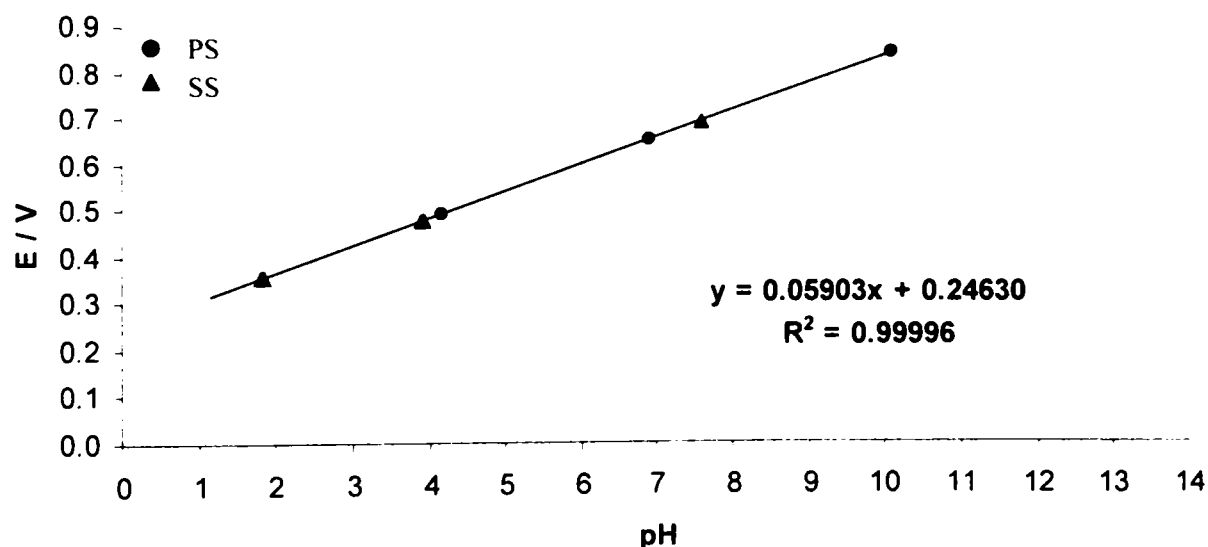


Figura III.61. Verificarea standardelor pH-metrice pentru celula Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință la $T = 25^\circ\text{C}$, într-un amestec de Glicerină + Apă cu o fracție de masă $w = 0.2$

Din analiza graficului se observă că valorile erorilor relative obținute demonstrează o bună concordanță între valoarea teoretică și cea experimentală a coeficientului k din ecuația Nernst, având un coeficient de corelație aproape de 1, validând astfel valorile standardelor pH-metrice primare și secundare obținute.

Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului k , coeficientul de corelație R^2 precum și valoarea erorii relative e sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.86. Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului Nernst, k și indicatorii de adecvanță între aceste valori

T, °C	$k_{teoretic}$	$k_{experimental}$	R^2	$e, \%$
25	0.05916	0.05903	0.9999	0.23

Tabelul III.87. Diferențele de potențial reversibile E_H ale celulei Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință pentru șase standarde de pH (primare și secundare) la $T = 313.15 K$, într-un amestec de Glicerină + Apă cu o fracție de masă $w = 0.2$

Soluție tampon	Compoziție	Valoare pH standard		E_H / V
		pH_{PS}	pH_{SS}	
Ftalat	0.05 m KHC ₈ H ₄ O ₄	4.20		0.49919
Fosfat echimolal	0.025 m Na ₂ HPO ₄ + 0.025 m KH ₂ PO ₄	6.88		0.66624
Carbonat	0.025 m NaHCO ₃ + 0.025 m Na ₂ CO ₃	9.96		0.85430
Tetraoxalat	0.05 m KH ₃ C ₄ O ₈ · 2H ₂ O		1.76	0.35422
Tartrat	0.01 m KHC ₄ H ₄ O ₆		3.80	0.48082
Fosfat	0.03043 m Na ₂ HPO ₄ + 0.008695 m KH ₂ PO ₄		7.38	0.70359

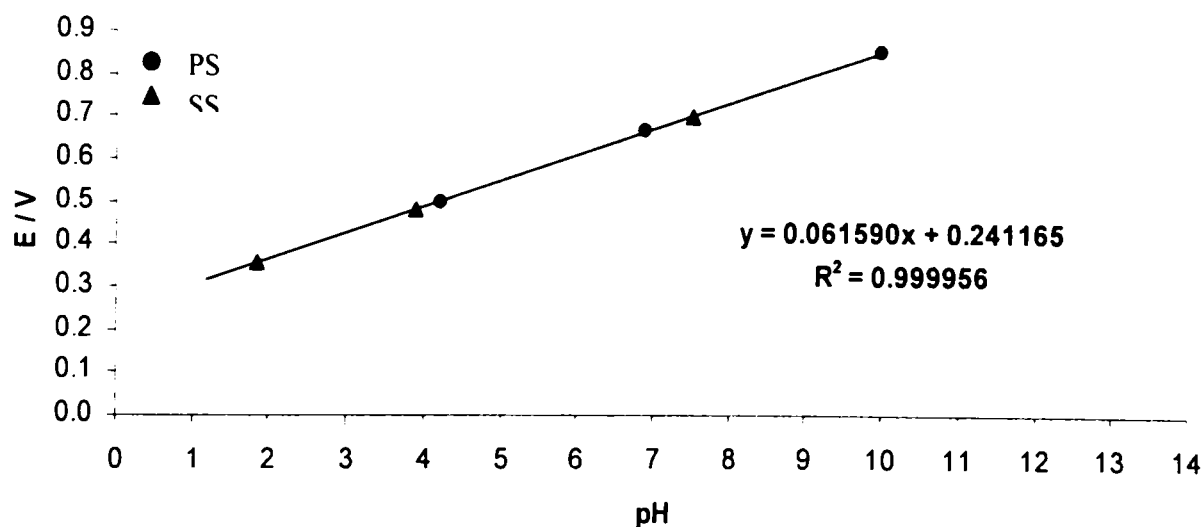


Figura III.62. Verificarea standardelor pH-metrice pentru celula Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință la $T = 40^\circ C$, într-un amestec de Glicerină + Apă cu o fracție de masă $w = 0.2$

Din analiza graficului se observă că valorile erorilor relative obținute demonstrează o bună concordanță între valoarea teoretică și cea experimentală a coeficientului k din ecuația Nernst, având un coeficient de corelație aproape de 1, validând astfel valorile standardelor pH-metrice primare și secundare obținute.

Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului k , coeficientul de corelație R^2 precum și valoarea erorii relative e sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.88. Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului Nernst, k și indicatorii de adecvanță între aceste valori

T, °C	k_{teoretic}	$k_{\text{experimental}}$	R^2	$e, \%$
40	0.06214	0.06159	0.9999	0.88

Tabelul III.89. Diferențele de potențial reversibile E_H ale celulei Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință pentru șase standarde de pH (primare și secundare) la $T = 263.15 \text{ K}$, într-un amestec de Glicerină + Apă cu o fracție de masă $w = 0.4$

Soluție tampon	Compoziție	Valoare pH standard		E_H / V
		pH_{PS}	pH_{SS}	
Ftalat	0.05 m $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	4.43		0.48545
Fosfat echimolal	0.025 m Na_2HPO_4 + 0.025 m KH_2PO_4	7.18		0.62663
Carbonat	0.025 m NaHCO_3 + 0.025 m Na_2CO_3	10.59		0.80455
Tetraoxalat	0.05 m $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		1.89	0.35515
Tartrat	0.01 m $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$		4.15	0.47328
Fosfat	0.03043 m Na_2HPO_4 + 0.008695 m KH_2PO_4		7.70	0.65847

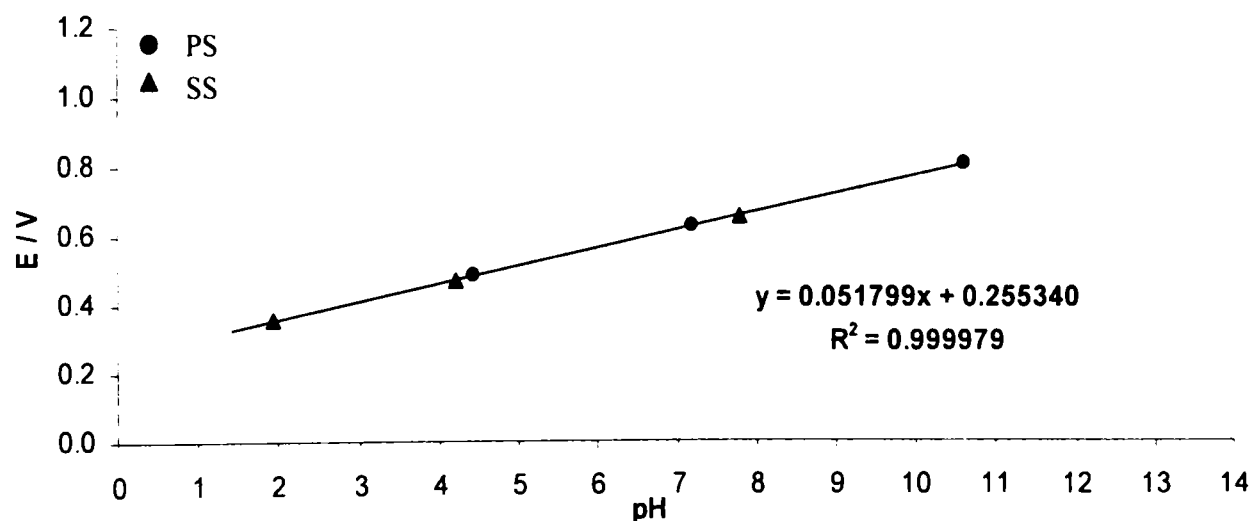


Figura III.63. Verificarea standardelor pH-metrice pentru celula Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință la $T = -10^\circ\text{C}$, într-un amestec de Glicerină + Apă cu o fracție de masă $w = 0.4$

Din analiza graficului se observă că valorile erorilor relative obținute demonstrează o bună concordanță între valoarea teoretică și cea experimentală a coeficientului k din ecuația Nernst, având un coeficient de corelație aproape de 1, validând astfel valorile standardelor pH-metrice primare și secundare obținute.

Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului k , coeficientul de corelație R^2 precum și valoarea erorii relative e sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.90. Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului Nernst, k și indicatorii de adecvanță între aceste valori

T, °C	k_{teoretic}	$k_{\text{experimental}}$	R^2	$e, \%$
-10	0.05221	0.05179	0.9999	0.80

Tabelul III.91. Diferențele de potențial reversibile E_H ale celulei Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință pentru șase standarde de pH (primare și secundare) la $T = 283.15 K$, într-un amestec de Glicerină + Apă cu o fracție de masă $w = 0.4$

Soluție tampon	Compoziție	Valoare pH standard		E_H / V
		pH_{PS}	pH_{SS}	
Ftalat	0.05 m KHC ₈ H ₄ O ₄	4.41		0.48921
Fosfat echimolal	0.025 m Na ₂ HPO ₄ + 0.025 m KH ₂ PO ₄	7.09		0.63886
Carbonat	0.025 m NaHCO ₃ + 0.025 m Na ₂ CO ₃	10.36		0.82280
Tetraoxalat	0.05 m KH ₃ C ₄ O ₈ · 2H ₂ O		1.86	0.34537
Tartrat	0.01 m KHC ₄ H ₄ O ₆		4.07	0.46988
Fosfat	0.03043 m Na ₂ HPO ₄ + 0.008695 m KH ₂ PO ₄		7.64	0.67034

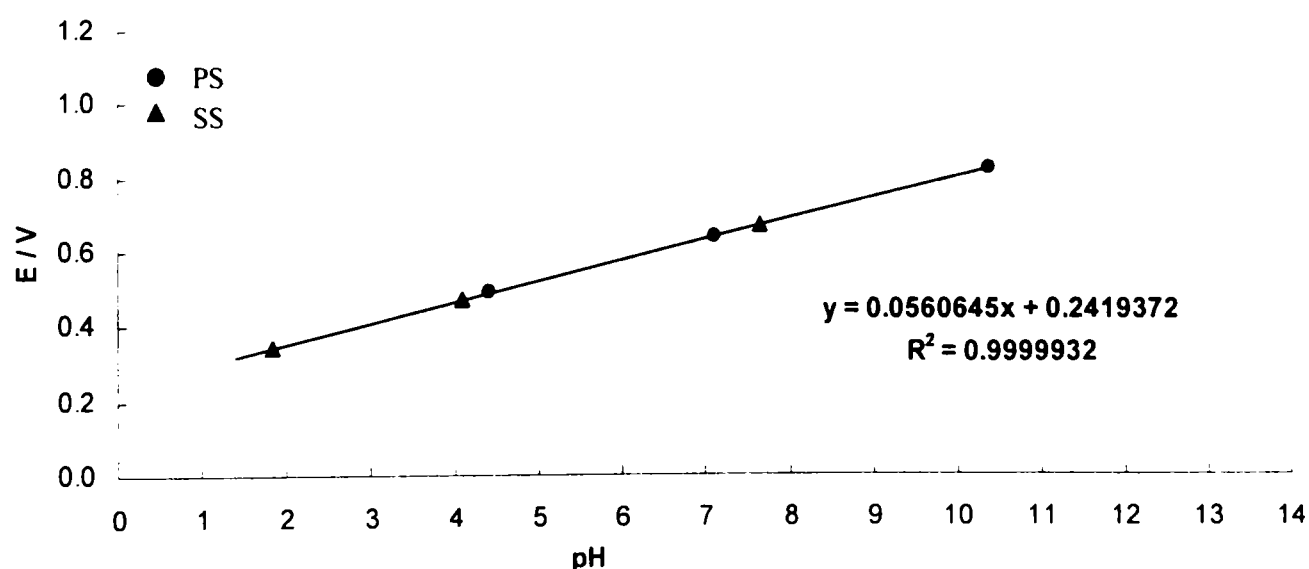


Figura III.64. Verificarea standardelor pH-metrice pentru celula Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință la $T = 10^\circ C$, într-un amestec de Glicerină + Apă cu o fracție de masă $w = 0.4$

Din analiza graficului se observă că valorile erorilor relative obținute demonstrează o bună concordanță între valoarea teoretică și cea experimentală a coeficientului k din ecuația Nernst, având un coeficient de corelație aproape de 1, validând astfel valorile standardelor pH-metrice primare și secundare obținute.

Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului k , coeficientul de corelație R^2 precum și valoarea erorii relative e sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.92. Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului Nernst, k și indicatorii de adecvanță între aceste valori

T, °C	k_{teoretic}	$k_{\text{experimental}}$	R^2	$e, \%$
10	0.05620	0.05606	0.9999	0.21

Tabelul III.93. Diferențele de potențial reversibile E_H ale celulei Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință pentru șase standarde de pH (primare și secundare) la $T = 298.15 \text{ K}$, într-un amestec de Glicerină + Apă cu o fracție de masă $w = 0.4$

Soluție tampon	Compoziție	Valoare pH standard		E_H / V
		pH _{PS}	pH _{SS}	
Ftalat	0.05 m KHC ₈ H ₄ O ₄	4.42		0.49157
Fosfat echimolal	0.025 m Na ₂ HPO ₄ + 0.025 m KH ₂ PO ₄	7.07		0.64882
Carbonat	0.025 m NaHCO ₃ + 0.025 m Na ₂ CO ₃	10.22		0.83348
Tetraoxalat	0.05 m KH ₃ C ₄ O ₈ · 2H ₂ O		1.98	0.35299
Tartrat	0.01 m KHC ₄ H ₄ O ₆		4.02	0.47415
Fosfat	0.03043 m Na ₂ HPO ₄ + 0.008695 m KH ₂ PO ₄		7.62	0.68723

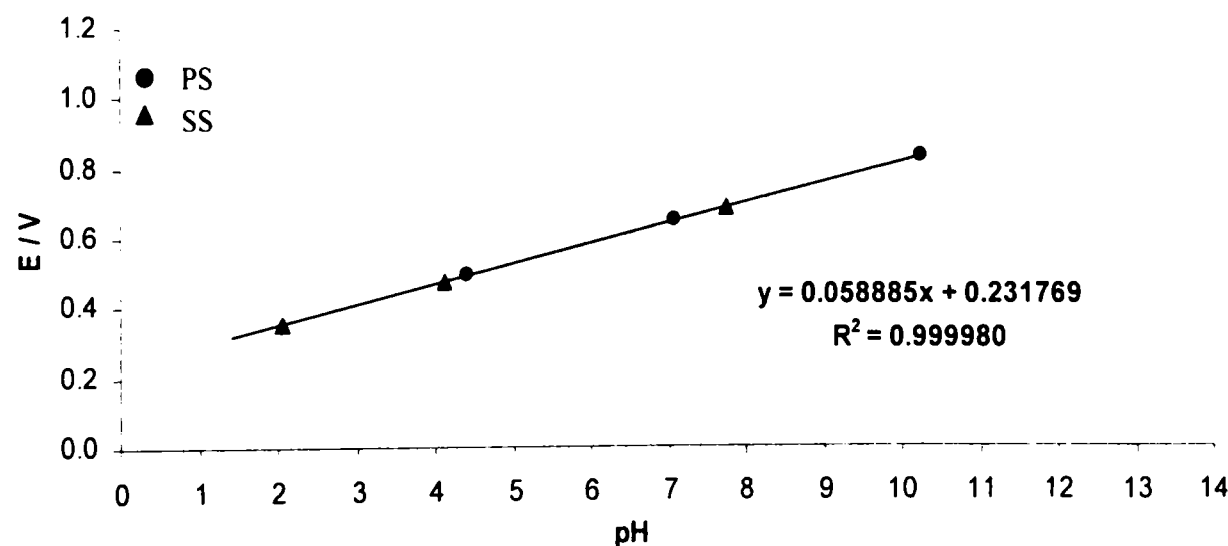


Figura III.65. Verificarea standardelor pH-metrice pentru celula Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință la $T = 25^\circ\text{C}$, într-un amestec de Glicerină + Apă cu o fracție de masă $w = 0.4$

Din analiza graficului se observă că valorile erorilor relative obținute demonstrează o bună concordanță între valoarea teoretică și cea experimentală a coeficientului k din ecuația Nernst, având un coeficient de corelație aproape de 1, validând astfel valorile standardelor pH-metrice primare și secundare obținute.

Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului k , coeficientul de corelație R^2 precum și valoarea erorii relative e sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.94. Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului Nernst, k și indicatorii de adecvanță între aceste valori

T, °C	k_{teoretic}	$k_{\text{experimental}}$	R^2	$e, \%$
25	0.05916	0.05888	0.9999	0.46

Tabelul III.95. Diferențele de potențial reversibile E_H ale celulei Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință pentru șase standarde de pH (primare și secundare) la $T = 313.15 \text{ K}$, într-un amestec de Glicerină + Apă cu o fracție de masă $w = 0.4$

Soluție tampon	Compoziție	Valoare pH standard		E_H / V
		pH_{PS}	pH_{SS}	
Ftalat	0.05 m KHC ₈ H ₄ O ₄	4.45		0.49847
Fosfat echimolal	0.025 m Na ₂ HPO ₄ + 0.025 m KH ₂ PO ₄	7.06		0.66107
Carbonat	0.025 m NaHCO ₃ + 0.025 m Na ₂ CO ₃	10.11		0.85333
Tetraoxalat	0.05 m KH ₃ C ₄ O ₈ · 2H ₂ O		1.89	0.34675
Tartrat	0.01 m KHC ₄ H ₄ O ₆		4.07	0.48234
Fosfat	0.03043 m Na ₂ HPO ₄ + 0.008695 m KH ₂ PO ₄		7.60	0.70183

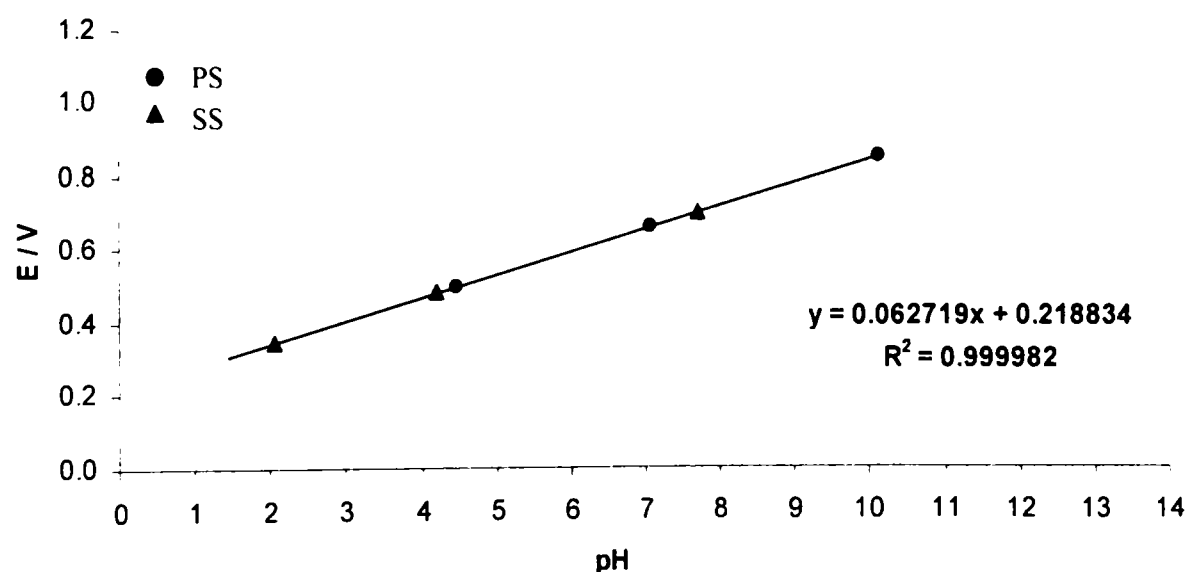


Figura III.66. Verificarea standardelor pH-metrice pentru celula Pt|H₂ (101.325 kPa)|pH_{PS} Soluție|Punte de sare|Electrod de referință la $T = 40^\circ\text{C}$, într-un amestec de Glicerină + Apă cu o fracție de masă $w = 0.4$

Din analiza graficului se observă că valorile erorilor relative obținute demonstrează o bună concordanță între valoarea teoretică și cea experimentală a coeficientului k din ecuația Nernst, având un coeficient de corelație aproape de 1, validând astfel valorile standardelor pH-metrice primare și secundare obținute.

Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului k , coeficientul de corelație R^2 precum și valoarea erorii relative e sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.96. Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului Nernst, k și indicatorii de adecvare între aceste valori

T, °C	k_{teoretic}	$k_{\text{experimental}}$	R^2	$e, \%$
40	0.06214	0.06271	0.9999	-0.94

VI

**ELABORAREA DE SCHEME DE MODELE PREDICTIVE PENTRU
ESTIMAREA STANDARDELOR pH-METRICE CORESPUNZĂTOARE
UNOR SOLVENȚI ÎNCĂ NESTUDIAȚI**

Din datele pH-metrice primare și secundare obținute până la momentul actual se poate deduce că aceste standarde variază, într-o manieră monotonă, odată cu variația :

- compoziției solventului Z;
- temperaturii, T;
- permitivității sale relative, ϵ ;
- forței electromotoare standard, E° ;
- sau a altor mărimi fizico-chimice.

Această constatare ridică problema stabilirii unor algoritmi (cât mai complecși posibili) care să permită o cuantificare veridică a standardelor pH-metrice în funcție de mărimile mai sus menționate. În caz pozitiv, acești algoritmi ar putea estima valorile pH-ului standard, anticipând sau chiar suplinind procedura experimentală (de altfel foarte costisitoare) impusă de IUPAC.

Numărul încercărilor de acest tip se ridică până acum la două, ambele fiind elaborate de Mussini și colaboratorii [13,14].

Prima încercare [13] se bazează pe un algoritm multivariabil în funcție de mărimile mai sus menționate. Acesta funcționează satisfăcător în termeni de interpolare a datelor disponibile pentru familia de solvenți apoși-alcoolici și, în consecință, permite predicția de standarde pentru solvenți încă nestudiați din aceeași clasă de compuși chimici.

Al doilea algoritm [14] se bazează pe dependența liniară optimă a valorilor ($\text{pH}_{\text{PS}} + E^\circ$) de fracția masică w a componentului organic Z, pentru valori $w < 0.5$.

În cazul în care se cunoaște variația parametrilor unui proces fără a dispune de modelul determinist se poate formula un model empiric prin stabilirea unor relații de corelare statistică. Forma generală a unei relații de corelare este [15,16]:

$$y = f(x_1, \dots, x_n) \quad (\text{III.24})$$

unde: x_1, \dots, x_n – variabilele independente ale procesului studiat; y – mărimea dependentă.

Pentru ca modelul statistic ales să reflecte cât mai corect fenomenul analizat este necesară prelucrarea unui număr de experiențe mai mare decât numărul de coeficienți ai relației de corelare propusă, denumită și ecuație de regresie.

Determinarea valorilor coeficienților se face prin diferite metode funcție de natura modelului (liniar sau neliniar în variabile și coeficienți). Prin substituirea în ecuația (III.24) a seturilor de valori numerice $(\hat{y}_j, x_{ij}, \dots, x_{nj})$ obținute experimental rezultă un sistem de m ecuații, unde m este numărul total de experimente.

Coeficienții sistemului reprezintă necunoscutele sistemului. Pentru alegerea valorilor coeficienților care satisfac cât mai convenabil toate ecuațiile este necesară adoptarea unui criteriu de optimizare ce urmează a fi minimizat.

Criteriul cel mai frecvent utilizat în prelucrarea datelor experimentale cu eroare de măsurare normal distribuită este suma pătratelor abaterilor valorilor experimentale față de valorile calculate cu modelul de regresie. Aceasta este definită prin:

$$S = \sum_{j=1}^m (\hat{y}_j - y_j)^2 \quad (\text{III.25})$$

unde: \hat{y}_j – valorile măsurate experimental pentru variabila dependentă;

y_j – valorile calculate cu modelul propus pentru aceleași valori ale variabilelor x_{ij}, \dots, x_{nj} ;

m – numărul total de experimente.

Minimizarea funcției obiectiv (III.25) se realizează printr-o metodă de optimizare adecvată. Dacă ecuația de regresie propusă este liniară în coeficienți (model polinomial) sau se poate liniariza, se apelează la derivarea criteriului S în raport cu coeficienții și rezolvarea sistemului de ecuații rezultat prin anularea derivatelor. Această metodă denumită metoda celor mai mici pătrate are avantajul ușurinței în rezolvare, sistemul de ecuații fiind întotdeauna liniar.

VI.1. MODEL STATISTIC PENTRU DETERMINAREA LUI E°

Deoarece determinarea diferențelor de potențial reversibile standard E° este laborioasă și costisitoare, elaborarea unui model statistic care să permită estimarea valorilor E° fără a necesita determinări experimentale este binevenită.

Pentru corelarea valorilor funcției de extrapolare Φ (V) cu molalitatea m_{HCl} (mol kg^{-1}) și cu temperatura de lucru T ($^\circ\text{K}$) a celulei studiate, s-a propus o relație polinomială de gradul 1 cu două variabile independente de forma:

$$y = c_0 + c_1 \cdot x_1 + c_2 \cdot x_2 \quad (\text{III.26})$$

unde: $y = \Phi$; $x_1 = T$; $x_2 = m_{\text{HCl}}$.

Conform celor prezentate mai sus, valorile coeficienților c_0 , c_1 și c_2 corespund minimului funcției obiectiv:

$$S = \sum_{j=1}^m (\hat{y}_j - (c_0 + c_1 \cdot x_{1j} + c_2 \cdot x_{2j}))^2 \quad (\text{III.27})$$

Prin anularea derivatelor parțiale ale funcției S în raport cu coeficienții c a rezultat un sistem de ecuații liniar.

Matricea coeficienților sistemului este:

$$A = \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^m 1 & \sum_{j=1}^m x_{1j} & \sum_{j=1}^m x_{2j} \\ \sum_{j=1}^m x_{1j} & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \\ \sum_{j=1}^m x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{2j}^2 \end{bmatrix} \quad (\text{III.28})$$

Vectorul coeficienților liberi ai sistemului este:

$$B = \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^m \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{2j} \cdot \hat{y}_j \end{bmatrix} \quad (\text{III.29})$$

Sistemul de ecuații astfel obținut s-a rezolvat folosind limbajul de programare MATLAB, iar pe baza modelului statistic obținut s-a trasat graficul tridimensional corespunzător (figura III.67).

Pentru studiul corectitudinii modelului s-a calculat :

- deviația standard (deviația medie pătratică) :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i\text{exp}} - y_{i\text{calc}})^2}{n-1}} \quad (\text{III.30})$$

- indicatorul preciziei modelului, R^2 :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i\text{calc}} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2} \quad (\text{III.31})$$

- coeficientul de corelație:

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_{i\text{calc}})^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}} \quad (\text{III.32})$$

unde: n – numărul de seturi de date; y – variabila dependentă; $y_{i\text{calc}}$ – valoarea rezultată pentru y pe baza ecuației de regresie; \hat{y}_i - valoarea experimentală; \bar{y} - valoarea medie.

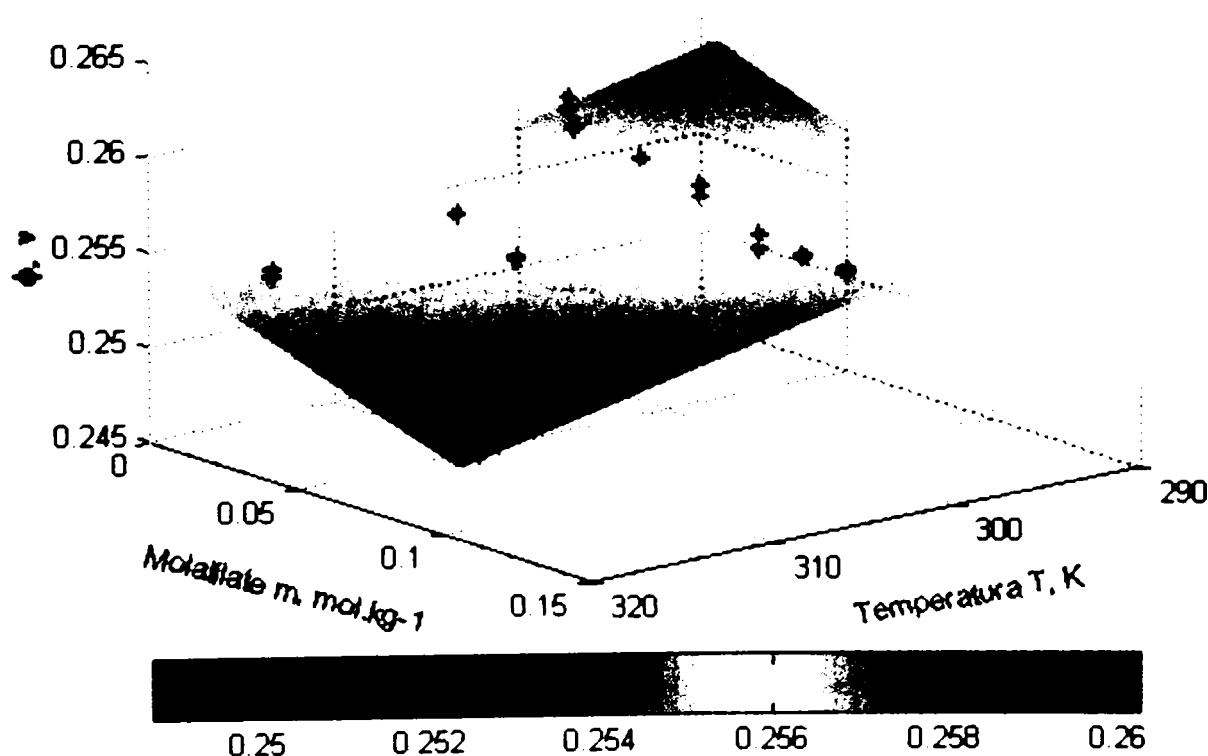


Figura III.67. Evoluția funcției de extrapolare Φ în raport cu molalitatea m_{HCl} și temperatura T , în solventul mixt N-metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$)

Din grafic se observă că, creșterea temperaturii de lucru T a celulei studiate conduce la scăderea funcției de extrapolare Φ , scădere ce se accentuează pe măsură ce molalitatea m_{HCl} crește.

Modelul statistic obținut este prezentat în tabelul III.97.

Tabelul III.97. Modelul statistic al evoluției funcției de extrapolare Φ pentru solventul mixt N-metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$)

Model statistic	
$\Phi = 0.3185 - 1.9987 \cdot 10^{-4} \cdot T - 0.0547 \cdot m_{\text{HCl}}$	
T-temperatură, °K ; m – molalitate, mol kg ⁻¹	

Pentru a verifica modelul obținut, se compară seturile de date experimentale cu cele obținute în urma aplicării modelului și se calculează indicatorii de adecvanță.

Valorile obținute sunt prezentate în tabelul III.98:

Tabelul III.98. Indicatorii de adecvanță ai modelului statistic pentru determinarea E°

T, K	m, mol kg ⁻¹	Φ experimental, V	Φ calculat, V	σ	R^2	R
298.15	0.0298	0.2569	0.2573	$7.6668 \cdot 10^{-4}$	0.9230	0.9607
308.15	0.0851	0.2518	0.2523			
318,15	0.1002	0.2489	0.2494			

Valorile indicatorilor de adecvanță prezentate în tabel indică o bună corelare între modelul statistic determinat și datele experimentale.

Ecuția modelului permite estimarea valorilor funcției de extrapolare Φ a celulei Pt|H₂ (1 atm)|HCl (m) în N-Metilacetamidă + Apă |AgCl|Ag|Pt pe întreg domeniu de molalități m_{HCl} și pentru diferite valori ale temperaturii de lucru.

În același timp, valoarea funcției Φ pentru molalitatea $m_{\text{HCl}} = 0$ reprezintă valoarea diferenței de potențial reversibile standard E° pentru situația studiată. Această posibilitate de calcul a diferenței de potențial reversibile standard fără a fi necesară efectuarea de determinări experimentale, reduce timpul de lucru și simplifică metoda de calculul a standardelor pH-metrice primare pH_{ps}.

VI.2. MODEL STATISTIC PENTRU DETERMINAREA LUI pK_1

Aplicând aceeași metodologie, descrisă mai sus, s-a generat un model matematic statistic care să permită calculul funcției Ψ și determinarea constantei pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic, considerat acidul "părinte" al tamponului hidrogen-orto-ftalat de potasiu (KHPH). Suprafața generată în urma aplicării modelului matematic împreună cu rezultatele experimentale sunt prezentate în figura III.68, pentru solventul mixt N-Netilacetamidă + Apă ($w=0.5$).

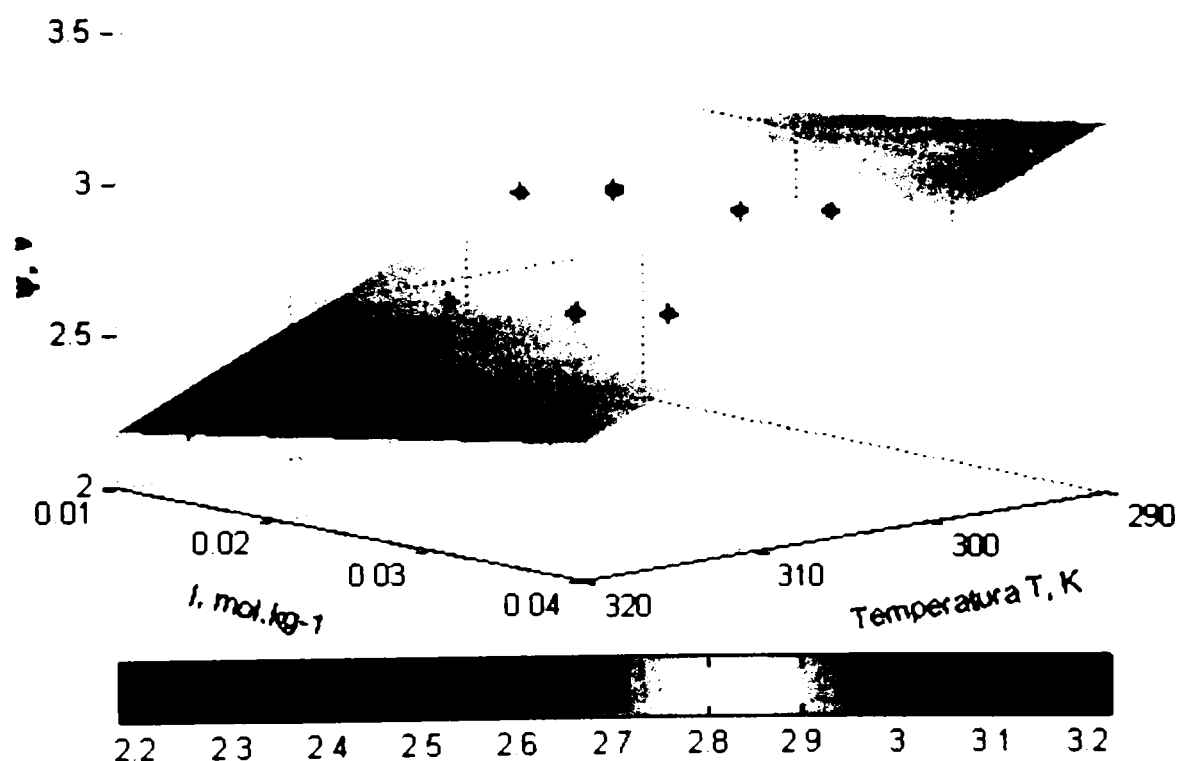


Figura III.68. Evoluția funcției de extrapolare Ψ în raport cu tăria ionică I și temperatura T , în solventul mixt N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$)

Ecuția modelului statistic obținut este prezentată în tabelul III.99.

Tabelul III.99. Modelul statistic al evoluției funcției de extrapolare Ψ pentru solventul mixt N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$)

Model statistic
$\Psi = 10.3277 - 0.0257 \cdot T + 8.9233 \cdot I$
T -temperatură, $^{\circ}K$; I – tăria ionică, mol kg^{-1}

Modelul matematic obținut permite calculul funcției Ψ în amestecuri de 50% masic N-Metilacetamidă + Apă în raport cu tăria ionică I și temperatura de lucru, T . Valoarea funcției Ψ pentru $I = 0$, furnizează valoarea constantei de primă ionizare pK_1 corespunzătoare temperaturii considerate.

Pentru a verifică modelul obținut, se compară seturile de date experimentale cu cele obținute în urma aplicării modelului și se calculează indicatorii de adecvanță.

Valorile obținute sunt prezentate în tabelul III.100:

Tabelul III.100. Indicatorii de adecvanță ai modelului statistic pentru determinarea pK_1

T, K	I, mol kg ⁻¹	Ψ experimental, V	Ψ calculat, V	σ	R^2	R
298.15	0.01124	2.766	2.765	0.0253	0.9867	0.9933
308.15	0.03210	2.684	2.694			
318.15	0.02716	2.391	2.393			

Calculul indicatorilor de adecvanță demonstrează o bună corelare între modelul statistic determinat și datele experimentale.

Similar, s-a încercat obținerea unei ecuații de calcul a constantei de primă ionizare pK_1 în N-Metilacetamidă pură, dar din cauza insuficienței de date experimentale, acest lucru nu a fost posibil.

VI.3. MODELE STATISTICE PENTRU DETERMINAREA pH-ului

Modelele statistice elaborate în acest studiu pot fi grupate în două clase:

- Modele statistice „individuale” ce permit estimarea pH-ului într-un anumit solvent. Aceste modele sunt obținute prin realizarea de analize multiregresionale pentru fiecare solvent în parte (fie pur sau un amestec mixt) în funcție de molalitatea punții de sare KCl și temperatură;
- Modele statistice „pe clase de solvenți” ce permit estimarea pH-ului standard primar pentru o anumită clasă de solvenți, fiind obținute prin realizarea de analize multiregresionale pentru toți solvenții din clasa respectivă, la toate compozițiile molale și toate temperaturile de lucru.

VI.3.1. Modele statistice „individuale” pentru determinarea pH-ului

În primele modele statistice pentru calculul pH-ului, elaborate pe baza datelor experimentale, s-a dorit obținerea unei expresii matematice care să permită estimarea acestuia în funcție de temperatură și de molalitatea KCl, pentru fiecare soluție tampon studiată. În același timp valorile pH-ului pentru $m_{\text{KCl}} = 0$, calculate cu ajutorul ecuațiilor acestor modele furnizează valoarea pH-ului primar standard pH_{PS} în solventul studiat.

Procedura de determinare a modelului a fost precedată de un studiu de evoluție a standardelor primare pH_{PS} în funcție de temperatură pentru fiecare soluție tampon utilizată.

Astfel, pentru situația ftalatului acid de potasiu, reprezentarea pH_{PS} în funcție de temperatură este prezentată în figura III.69.

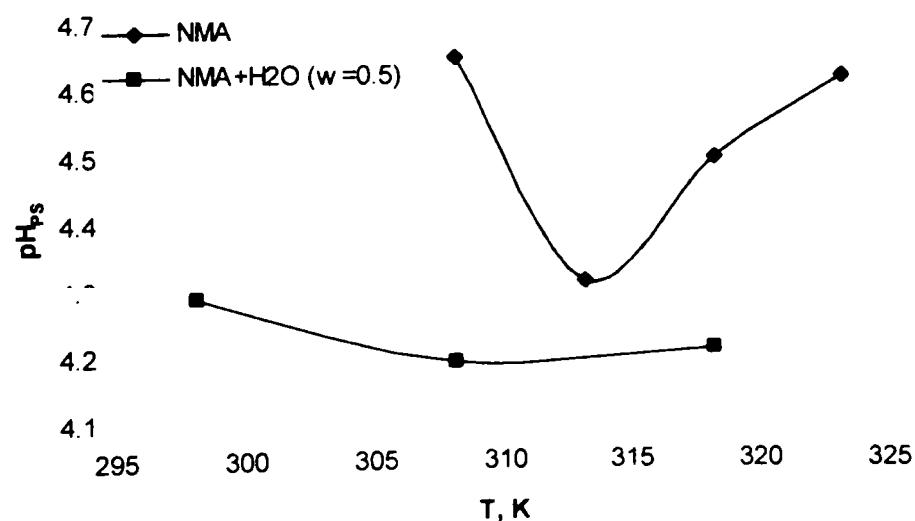


Figura III.69. Dependența de temperatură a pH_{PS} pentru **hidrogen-orto-ftalat de potasiu (KHPH)** în N-Metilacetamidă pură și N-Metilacetamidă + H₂O (w = 0.5)

Analiza graficului conduce la ideea că dependența pH-ului de temperatură este una polinomială de ordinul 2. Drept urmare, pentru modelul statistic s-a propus o relație polinomială de gradul 2 cu două variabile independente de forma:

$$y = c_0 + c_1 \cdot x_1 + c_2 \cdot x_2 + c_{11} \cdot x_1^2 + c_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + c_{22} \cdot x_2^2 \quad (\text{III.33})$$

unde: y – pH;

x_1 – T;

x_2 – m_{KCl}

Conform celor prezentate mai sus, valorile coeficienților c_0 , c_1 , c_2 , c_{11} , c_{12} și c_{22} corespund minimului funcției obiectiv:

$$S = \sum_{j=1}^m (\hat{y}_j - (c_0 + c_1 \cdot x_{1j} + c_2 \cdot x_{2j} + c_{11} \cdot x_{1j}^2 + c_{12} \cdot x_{1j} \cdot x_{2j} + c_{22} \cdot x_{2j}^2))^2 \quad (\text{III.34})$$

Prin anularea derivatelor parțiale ale funcției S în raport cu coeficienții c a rezultat un sistem de ecuații liniar.

Matricea coeficienților sistemului este:

$$A = \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^m 1 & \sum_{j=1}^m x_{1j} & \sum_{j=1}^m x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{2j}^2 \\ \sum_{j=1}^m x_{1j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^3 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j}^2 \\ \sum_{j=1}^m x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{2j}^3 \\ \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^3 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^4 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^3 \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j}^2 \\ \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^3 \cdot x_{2j} & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j}^3 \\ \sum_{j=1}^m x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{2j}^3 & \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot x_{2j}^2 & \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j}^3 & \sum_{j=1}^m x_{2j}^4 \end{bmatrix} \quad (\text{III.35})$$

Vectorul coeficienților liberi ai sistemului este:

$$B = \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^m \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{2j} \cdot \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{1j}^2 \cdot \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{1j} \cdot x_{2j} \cdot \hat{y}_j \\ \sum_{j=1}^m x_{2j}^2 \cdot \hat{y}_j \end{bmatrix} \quad (III.36)$$

Sistemul de ecuații s-a rezolvat folosind limbajul de programare MATLAB, suprafața generată în urma aplicării modelului matematic împreună cu rezultatele experimentale fiind prezentate în figura III.70 pentru N-Metilacetamidă pură și în figura III.71 pentru N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$).

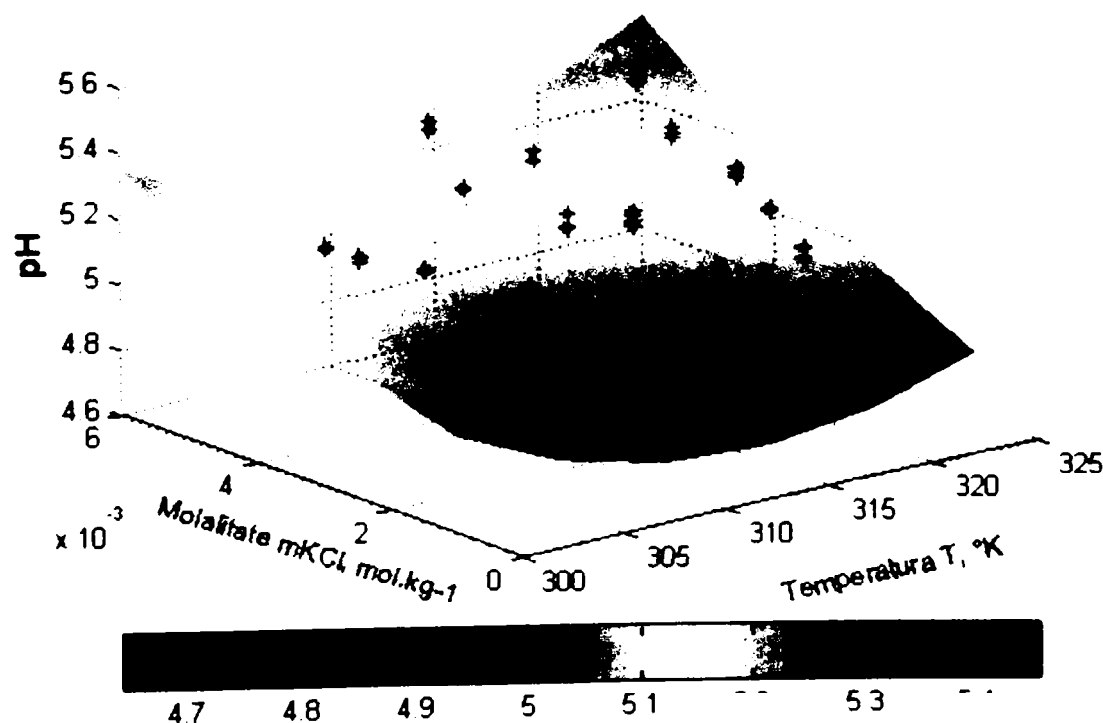


Figura III.70. Evoluția pH-ului calculat în raport cu molalitatea m a KCl și temperatura T , în solventul pur N-Metilacetamidă pentru tamponul primar **hidrogen-orto-ftalat de potasiu (KHPH)**

Ecuția modelului statistic obținut este prezentată în tabelul III.101.

Tabelul III.101. Modelul statistic al evoluției pH-ului în solventul N-Metilacetamidă pură pentru tamponul primar **hidrogen-orto-ftalat de potasiu (KHPH)**

Model statistic	
$\text{pH} = 127.3303 - 0.78 \cdot T - 472.5770 \cdot m + 0.0012 \cdot T^2 + 1.7218 \cdot T \cdot m + 6530.4 \cdot m^2$	
<p style="text-align: center;">T-temperatură, °K ; m – molalitate KCl, mol kg⁻¹</p>	

Pentru a verifica modelul obținut, se compară seturile de date experimentale cu cele obținute în urma aplicării modelului și se calculează indicatorii de adecvanță.

Valorile obținute sunt prezentate în tabelul III.102:

Tabelul III.102. Indicatorii de adecvanță ai modelului statistic pentru calculul pH-ului în solventul N-Metilacetamidă pură pentru tamponul primar **hidrogen-orto-ftalat de potasiu (KHPH)**

T, K	m, mol kg ⁻¹	pH experimental	pH calculat	σ	R ²	R
308.15	0.002014	4.8085	4.7655	0.0783	0.7957	0.8920
313.15	0.003507	4.9151	4.8849			
318.15	0.004994	5.0150	5.1202			
323.15	0.005509	5.3134	5.3144			

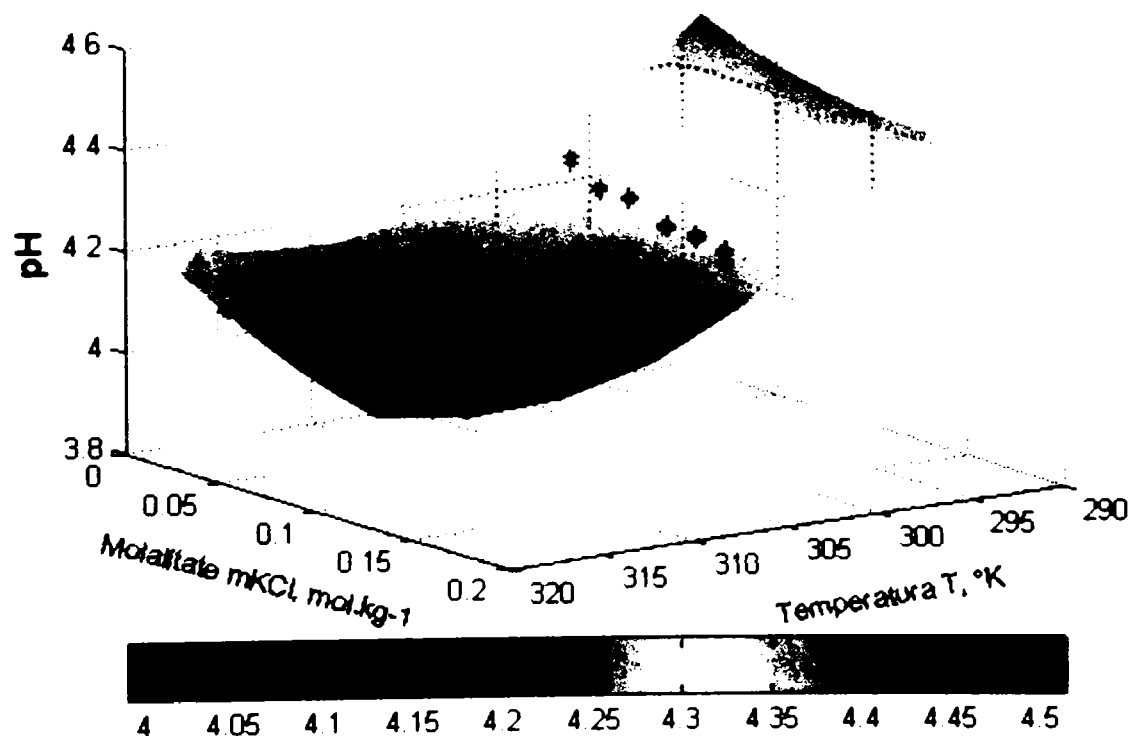


Figura III.71. Evoluția pH-ului calculat în raport cu molalitatea m a KCl și temperatura T, în solventul mixt N-Metilacetamidă+Apă (w=0.5) pentru tamponul primar **hidrogen-orto-ftalat de potasiu (KHPH)**

Ecuția modelului statistic obținut este prezentată în tabelul III.103.

Tabelul III.103. Modelul statistic al evoluției pH-ului în solventul mixt N-Metilacetamidă+Apă (w=0.5) pentru tamponul primar **hidrogen-orto-ftalat de potasiu (KHPH)**

Model statistic	
$\text{pH} = 80.0456 - 0.4883 \cdot T + 7.8478 \cdot m + 7.8604 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 0.0333 \cdot T \cdot m + 7.4379 \cdot m^2$	
<p style="text-align: center;">T-temperatură, °K ; m – molalitate KCl, mol kg⁻¹</p>	

Pentru a verifica modelul obținut, se compară seturile de date experimentale cu cele obținute în urma aplicării modelului și se calculează indicatorii de adecvanță. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul III.104:

Tabelul III.104. Indicatorii de adecvanță ai modelului statistic pentru calculul pH-ului în solventul mixt N-metilacetamidă+Apă (w=0.5) pentru tamponul primar **hidrogen-orto-ftalat de potasiu (KHPH)**

T, K	m, mol kg ⁻¹	pH experimental	pH calculat	σ	R ²	R
298.15	0.101178	4.1876	4.1828	0.0209	0.9287	0.9637
308.15	0.050602	4.1342	4.0968			
318.15	0.070704	4.0654	4.0822			

Calculul indicatorilor de adecvanță demonstrează o bună corelare între modelele statistice determinate și datele experimentale pentru situația tamponului primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu.

Studiind dependența pH_{PS}, în solventul mixt N-metilacetamidă+Apă (w=0.5), în funcție de temperatură pentru tamponul primar **fosfat echimolal** și **carbonat** (figura III.72) se constată că aceasta este una liniară.

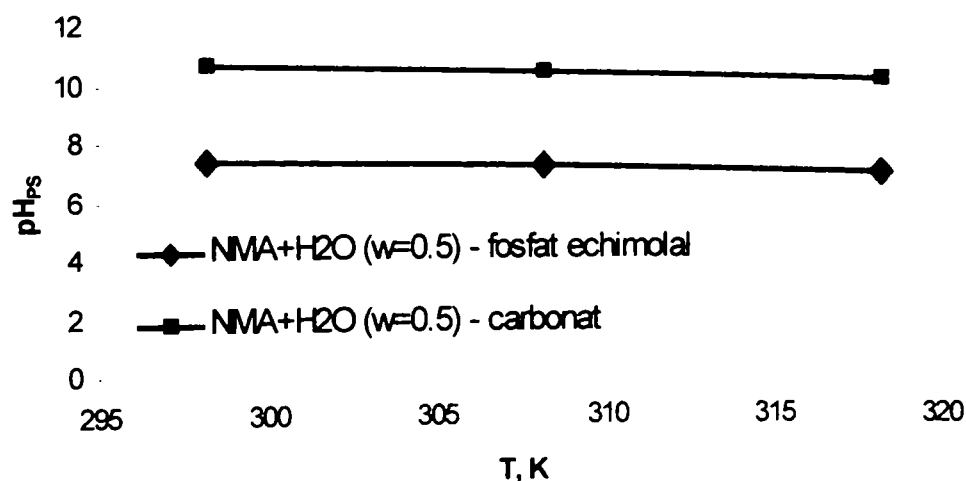


Figura III.72. Dependenta de temperatură a pH_{PS} pentru **fosfat echimolal** și **carbonat** în solvent mixt N-Metilacetamidă + Apă (w = 0.5)

Drept urmare pentru modelul statistic s-a propus o relație liniară de gradul 1 cu două variabile independente de forma:

$$y = c_0 + c_1 \cdot x_1 + c_2 \cdot x_2 \quad (\text{III.37})$$

unde: y – pH;

x_1 – T;

x_2 – m_{KCl}

Suprafața generată în urma aplicării modelului matematic împreună cu rezultatele experimentale sunt prezentate în figura III.73 pentru N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$) și fosfat echimolal ca tampon primar și respectiv, în figura III.74 pentru N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$) și carbonat ca tampon primar.

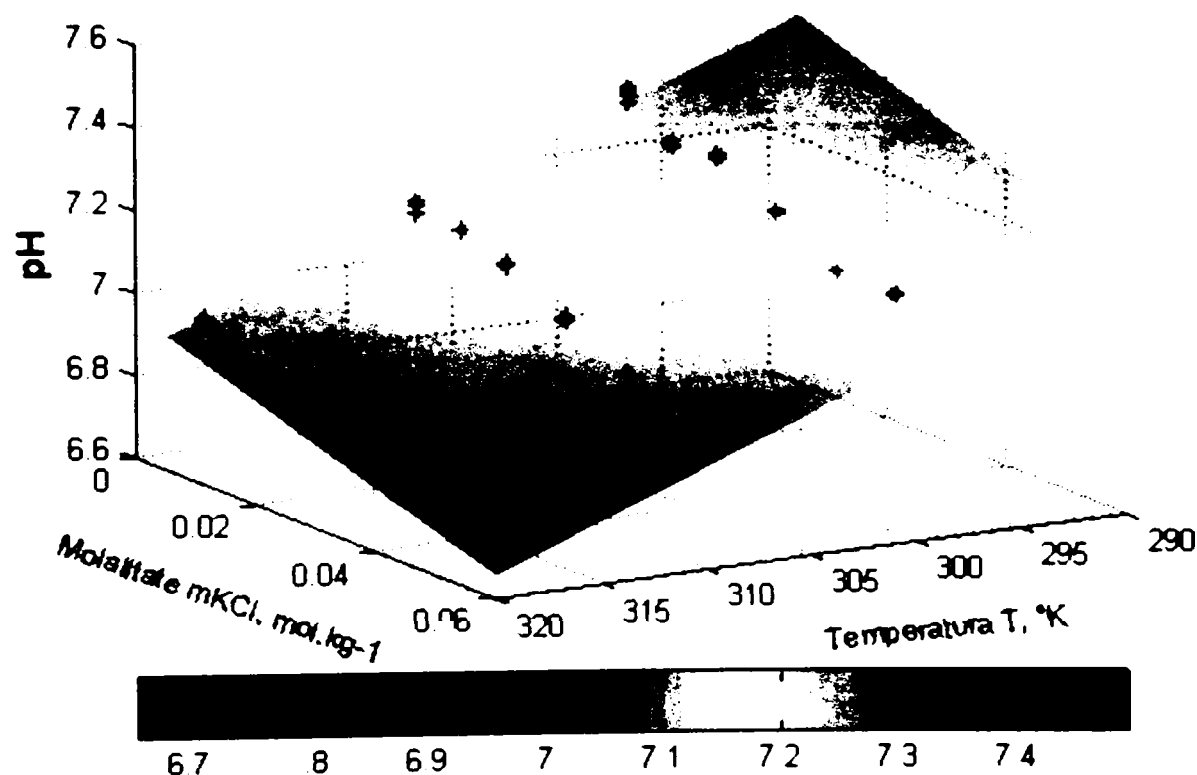


Figura III.73. Evoluția pH-ului calculat în raport cu molalitatea m a KCl și temperatura T , în solventul mixt N-Metilacetamidă+Apă ($w=0.5$) pentru tamponul primar fosfat echimolal ($0.025 m \text{ Na}_2\text{HPO}_4 + 0.025 m \text{ KH}_2\text{PO}_4$)

Ecuția modelului statistic obținut este prezentată în tabelul III.105.

Tabelul III.105. Modelul statistic al evoluției pH-ului în solventul mixt N-Metilacetamidă+Apă ($w=0.5$) pentru tamponul primar fosfat echimolal ($0.025\text{ m Na}_2\text{HPO}_4 + 0.025\text{ m KH}_2\text{PO}_4$)

Model statistic	
$\text{pH} = 13.0270 - 0.0190 \cdot T - 4.8107 \cdot m$	
T-temperatură, °K ; m – molalitate KCl, mol kg ⁻¹	

Pentru a verifica modelul obținut, se compară seturile de date experimentale cu cele obținute în urma aplicării modelului și se calculează indicatorii de adecvanță. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul III.106:

Tabelul III.106. Indicatorii de adecvanță ai modelului statistic pentru calculul pH-ului în solventul mixt N-Metilacetamidă+Apă ($w=0.5$) pentru tamponul primar fosfat echimolal ($0.025\text{ m Na}_2\text{HPO}_4 + 0.025\text{ m KH}_2\text{PO}_4$)

T, K	m, mol kg ⁻¹	pH experimental	pH calculat	σ	R ²	R
298.15	0.0050	7.3351	7.3370	0.0231	0.9826	0.9913
308.15	0.0300	7.0241	7.0269			
318.15	0.0500	6.7696	6.7406			

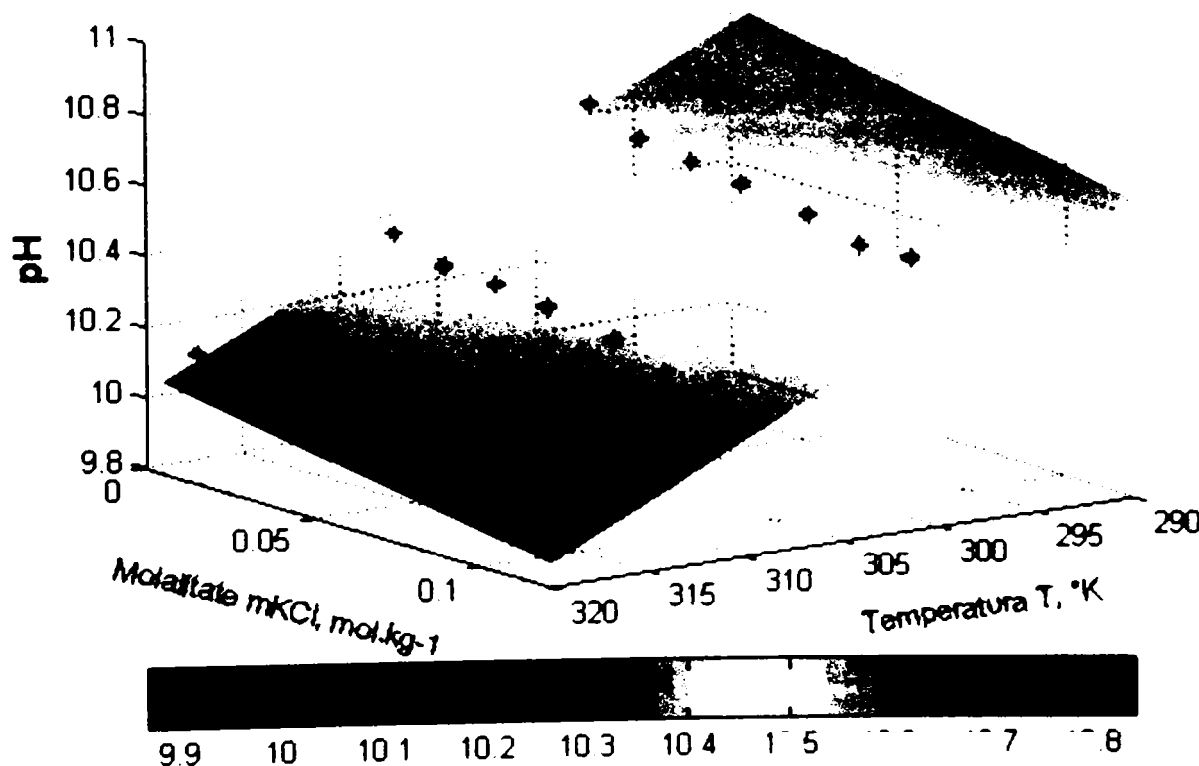


Figura III.74. Evoluția pH-ului calculat în raport cu molalitatea m a KCl și temperatura T , în solventul mixt N-metilacetamidă+Apă ($w=0.5$) pentru tamponul primar carbonat ($0.025\text{ m Na}_2\text{CO}_3 + 0.025\text{ m NaHCO}_3$)

Ecuția modelului statistic obținut este prezentată în tabelul III.107.

Tabelul III.107. Modelul statistic al evoluției pH-ului în solventul mixt N-Metilacetamidă+Apă ($w=0.5$) pentru tamponul primar carbonat ($0.025\ m\ Na_2CO_3 + 0.025\ m\ NaHCO_3$)

Model statistic	
$pH = 18.4128 - 0.0261 \cdot T - 1.6381 \cdot m$	
T-temperatură, °K ; m – molalitate KCl, mol kg ⁻¹	

Pentru a verifica modelul obținut, se compară seturile de date experimentale cu cele obținute în urma aplicării modelului și se calculează indicatorii de adecvanță. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul III.108:

Tabelul III.108. Indicatorii de adecvanță ai modelului statistic pentru calculul pH-ului în solventul mixt N-Metilacetamidă+Apă ($w=0.5$) pentru tamponul primar carbonat ($0.025\ m\ Na_2CO_3 + 0.025\ m\ NaHCO_3$)

T, K	m, mol kg ⁻¹	pH experimental	pH calculat	σ	R^2	R
298.15	0.0200	10.5900	10.6024	0.0140	0.9960	0.9980
308.15	0.0702	10.2598	10.2593			
318.15	0.1004	9.9704	9.9490			

Studiind dependența pH_{PS} , în solventul mixt Glicerină+Apă ($w=0.2/0.4$), în funcție de temperatură pentru tamponul primar fosfat echimolal (figura III.75) se constată că aceasta este una polinomială de ordinul 2.

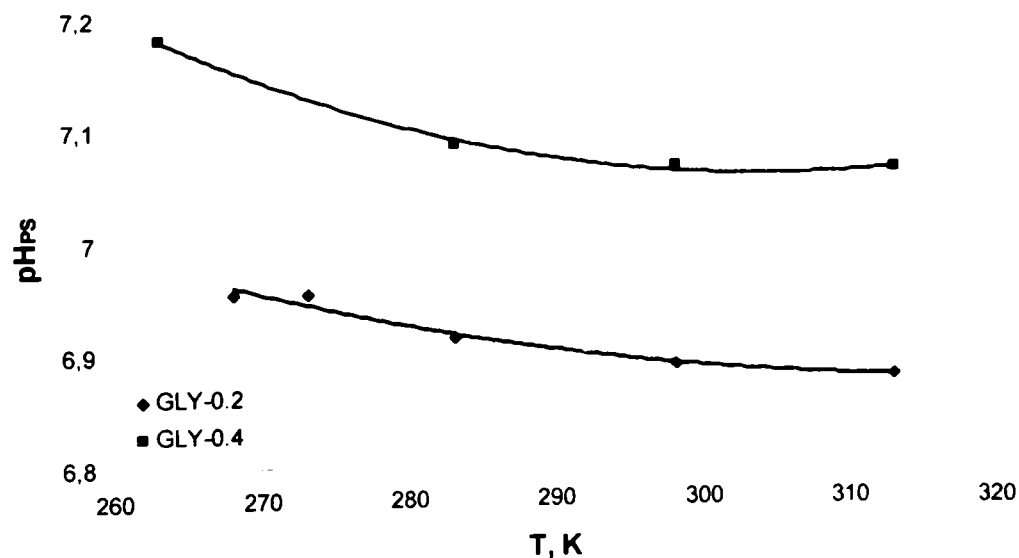


Figura III.75. Dependența de temperatură a pH_{PS} pentru fosfat echimolal ($0.025\ m\ Na_2HPO_4 + 0.025\ m\ KH_2PO_4$) în solvenți micști Glicerină+Apă ($w = 0.2/0.4$)

Suprafața generată în urma aplicării modelului matematic împreună cu rezultatele experimentale sunt prezentate în figura III.76 pentru solventul mixt Glicerină+Apă ($w=0.2$) și fosfat echimolal ca tampon primar și, respectiv, în figura III.77 pentru solventul mixt Glicerină+Apă ($w=0.4$).

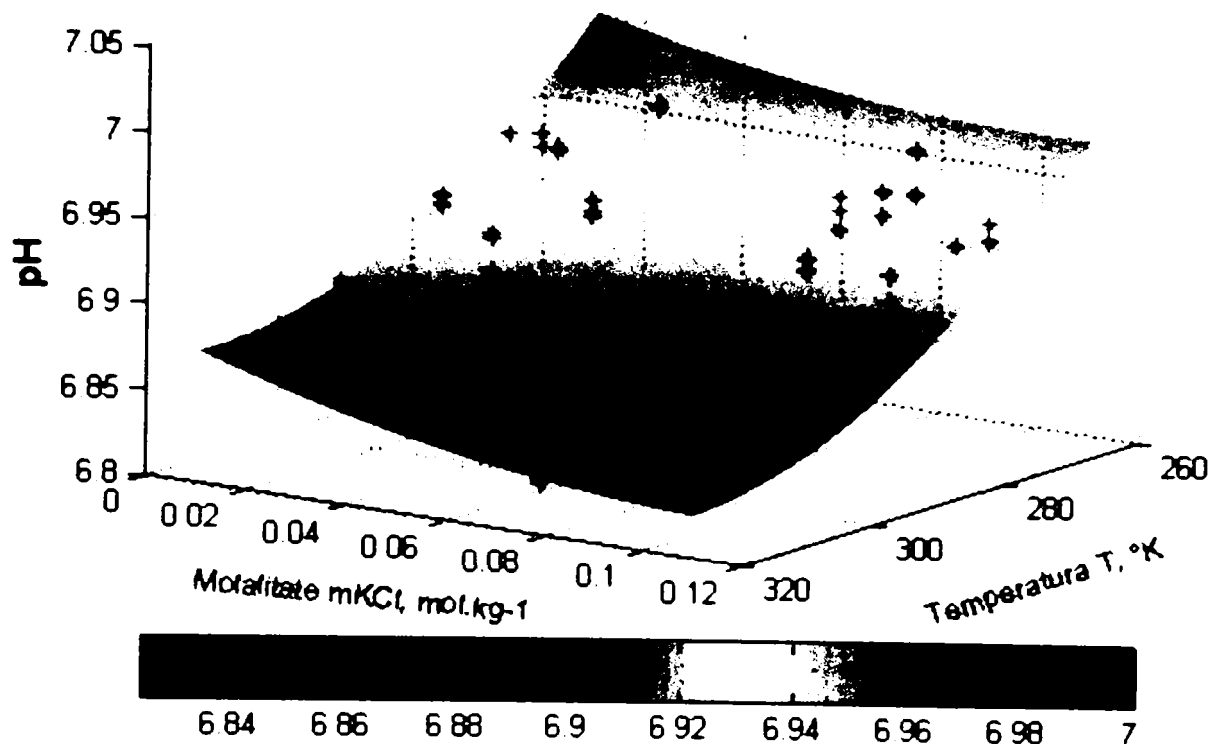


Figura III.76. Evoluția pH-ului calculat în raport cu molalitatea m a KCl și temperatura T , în solventul mixt Glicerină+Apă ($w=0.2$) pentru tamponul primar fosfat echimolal ($0.025 m Na_2HPO_4 + 0.025 m KH_2PO_4$)

Ecuția modelului statistic obținut este prezentată în tabelul III.109.

Tabelul III.109. Modelul statistic al evoluției pH-ului în solventul mixt Glicerină+Apă ($w=0.2$) pentru tamponul primar fosfat echimolal ($0.025 m Na_2HPO_4 + 0.025 m KH_2PO_4$)

Model statistic
$pH = 10.6518 - 0.0237 \cdot T + 0.2169 \cdot m + 3.7430 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0.0038 \cdot T \cdot m + 4.0685 \cdot m^2$
$T\text{-temperatură, } ^\circ K ; m\text{ - molalitate KCl, mol kg}^{-1}$

Pentru a verifica modelul obținut, se compară seturile de date experimentale cu cele obținute în urma aplicării modelului și se calculează indicatorii de adecvanță.

Valorile obținute sunt prezentate în tabelul III.110:

Tabelul III.110. Indicatorii de adecvanță ai modelului statistic pentru calculul pH-ului în solventul mixt Glicerină+Apă (w=0.2) pentru tamponul primar fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄)

T, K	m, mol kg ⁻¹	pH experimental	pH calculat	σ	R ²	R
268.15	0.0200	6.9736	6.9612	0.0193	0.8073	0.8985
273.15	0.0700	6.8993	6.9205			
283.15	0.0400	6.9260	6.9010			
298.15	0.0850	6.8453	6.8504			
313.15	0.1000	6.8316	6.8292			

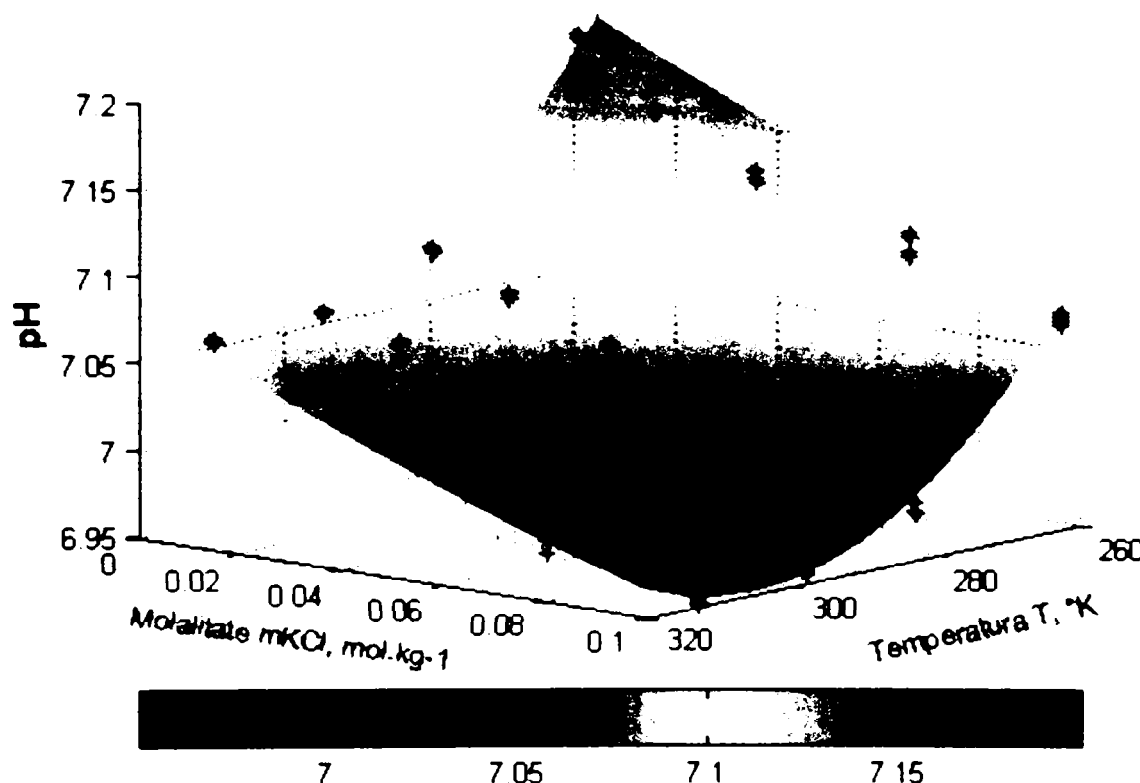


Figura III.77. Evoluția pH-ului calculat în raport cu molalitatea m a KCl și temperatura T, în solventul mixt Glicerină+Apă (w=0.4) pentru tamponul primar fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄)

Ecuția modelului statistic obținut este prezentată în tabelul III.111.

Tabelul III.111. Modelul statistic al evoluției pH-ului în solventul mixt Glicerină+Apă (w=0.4) pentru tamponul primar fosfat echimolal (0.025 m Na₂HPO₄ + 0.025 m KH₂PO₄)

Model statistic
$\text{pH} = 13.4142 - 0.0416 \cdot T - 1.3821 \cdot m + 6.8214 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1.0221 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot m + 2.6704 \cdot m^2$ <p style="text-align: center;">T-temperatură, °K ; m – molalitate KCl, mol kg⁻¹</p>

Pentru a verifica modelul obținut, se compară seturile de date experimentale cu cele obținute în urma aplicării modelului și se calculează indicatorii de adecvanță.

Valorile obținute sunt prezentate în tabelul III.112:

Tabelul III.112. Indicatorii de adecvanță ai modelului statistic pentru calculul pH-ului în solventul mixt Glicerină+Apă ($w=0.4$) pentru tamponul primar fosfat echimolal ($0.025\text{ m Na}_2\text{HPO}_4 + 0.025\text{ m KH}_2\text{PO}_4$)

T, K	m, mol kg ⁻¹	pH experimental	pH calculat	σ	R ²	R
263.15	0.0050	7.1754	7.1781	0.0056	0.9917	0.9959
283.15	0.0400	7.0475	7.0458			
298.15	0.0700	6.9834	6.9826			
313.15	0.1000	6.9534	6.9548			

Studiind dependența pH_{PS} , în solventul mixt Glicerină+Apă ($w=0.2/0.4$), în funcție de temperatură pentru tamponul primar carbonat (figura III.78) se constată că aceasta este una polinomială de ordinul 2.

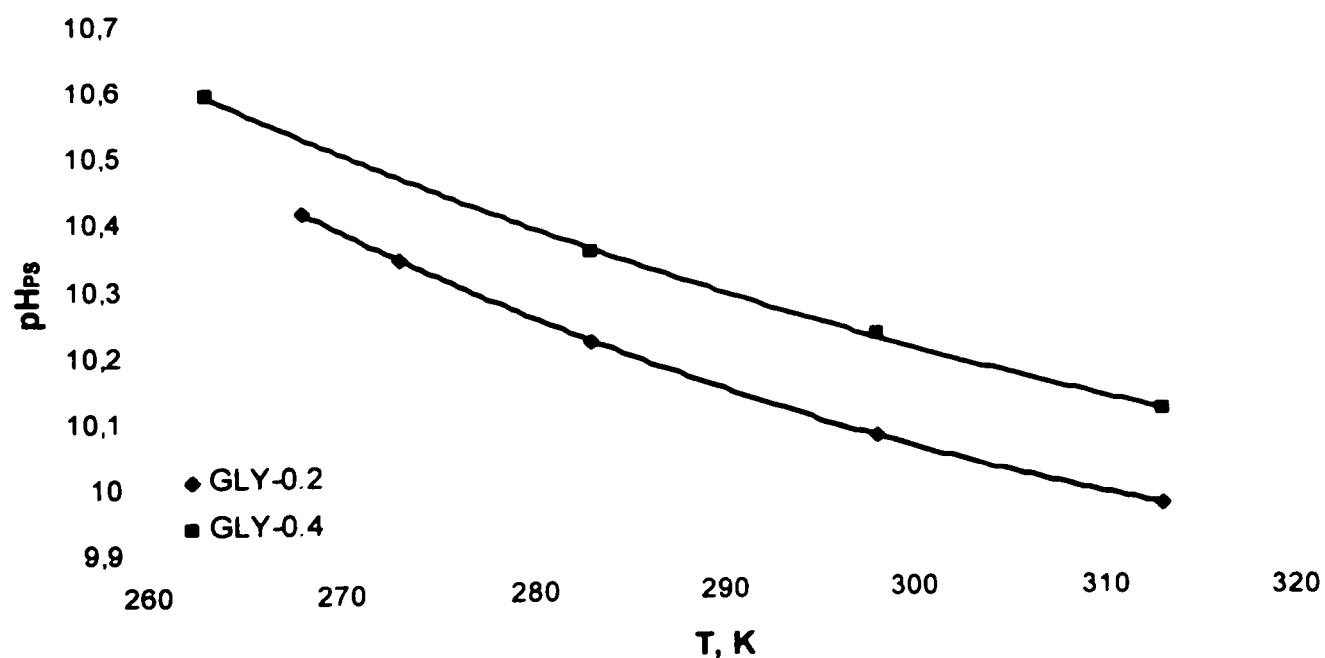


Figura III.78. Dependența de temperatură a pH_{PS} pentru carbonat ($0.025\text{ m Na}_2\text{CO}_3 + 0.025\text{ m NaHCO}_3$) în solvenți micști Glicerină+Apă ($w = 0.2/0.4$)

Suprafața generată în urma aplicării modelului matematic împreună cu rezultatele experimentale sunt prezentate în figura III.79 pentru solventul mixt Glicerină+Apă ($w=0.2$) și carbonat ca tampon primar și, respectiv, în figura III.80 pentru solventul mixt Glicerină+Apă ($w=0.4$).

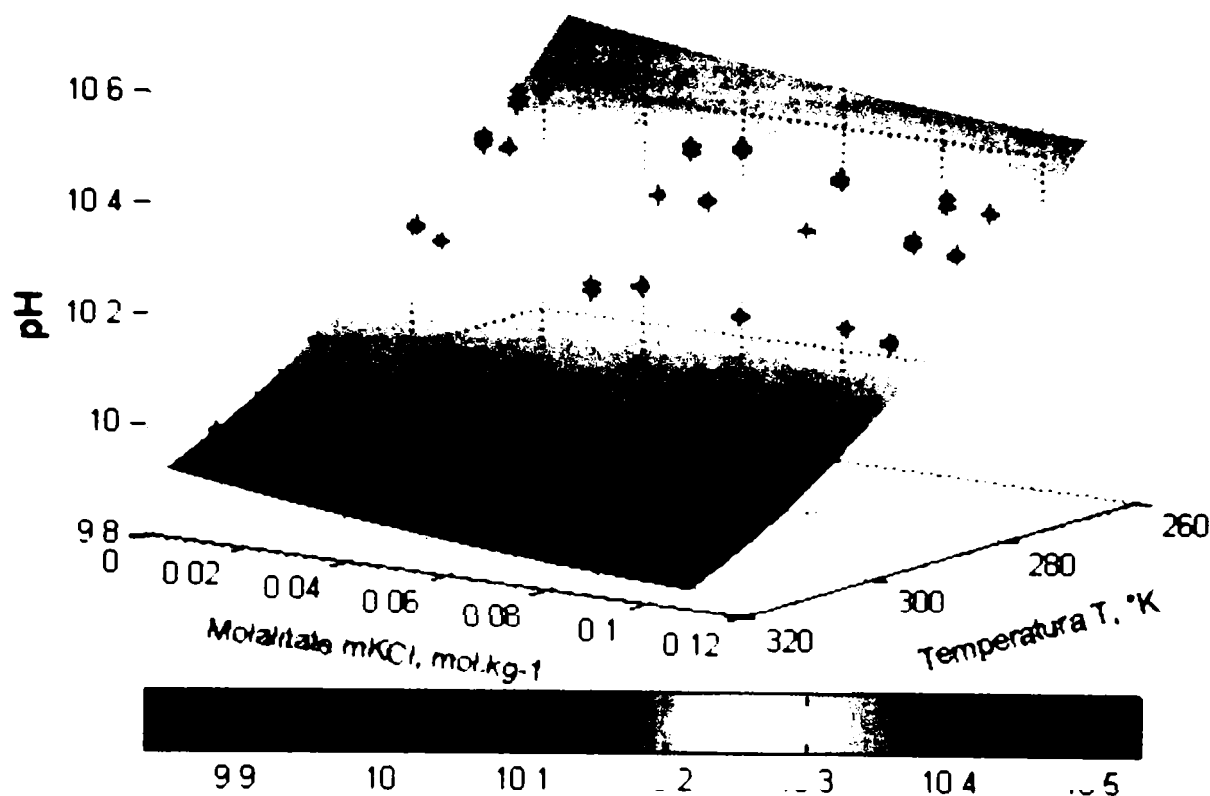


Figura III.79. Evoluția pH-ului calculat în raport cu molalitatea m a KCl și temperatura T , în solventul mixt Glicerină+Apă ($w=0.2$) pentru tamponul primar carbonat ($0.025\ m\ Na_2CO_3 + 0.025\ m\ NaHCO_3$)

Ecuția modelului statistic obținut este prezentată în tabelul III.113.

Tabelul III.113. Modelul statistic al evoluției pH-ului în solventul mixt Glicerină+Apă ($w=0.2$) pentru tamponul primar carbonat ($0.025\ m\ Na_2CO_3 + 0.025\ m\ NaHCO_3$)

Model statistic
$pH = 19.9174 - 0.0572 \cdot T - 1.5403 \cdot m + 8.1065 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 4.4804 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot m + 4.8759 \cdot m^2$
<p style="text-align: center;">T-temperatură, °K ; m – molalitate KCl, mol kg⁻¹</p>

Pentru a verifica modelul obținut, se compară seturile de date experimentale cu cele obținute în urma aplicării modelului și se calculează indicatorii de adecvanță.

Valorile obținute sunt prezentate în tabelul III.114:

Tabelul III.114. Indicatorii de adecvanță ai modelului statistic pentru calculul pH-ului în solventul mixt Glicerină+Apă (w=0.2) pentru tamponul primar carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃)

T, K	m, mol kg ⁻¹	pH experimental	pH calculat	σ	R ²	R
268.15	0.0050	10.4195	10.4132	0.0106	0.9962	0.9981
273.15	0.0100	10.3419	10.3401			
283.15	0.0500	10.1799	10.1747			
298.15	0.0912	10.0036	9.9950			
313.15	0.1000	9.8578	9.8775			

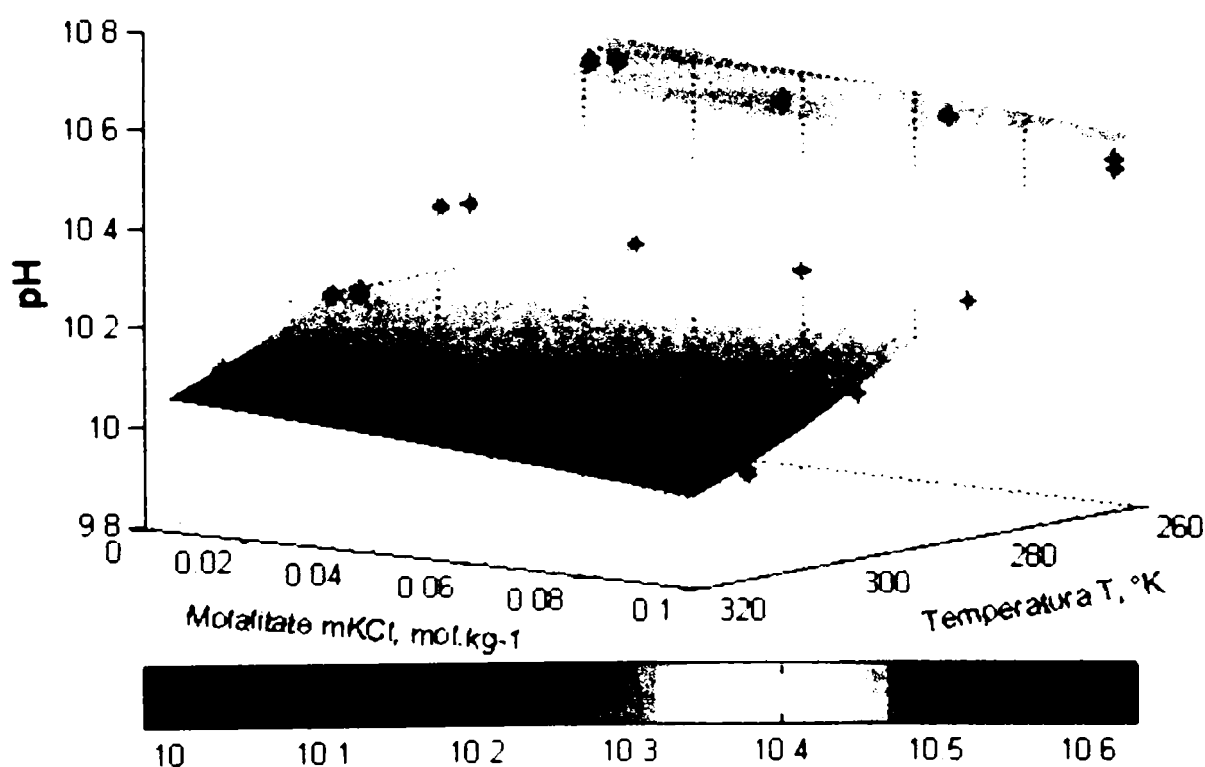


Figura III.80. Evoluția pH-ului calculat în raport cu molalitatea m a KCl și temperatura T, în solventul mixt Glicerină+Apă (w=0.4) pentru tamponul primar carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃)

Ecuția modelului statistic obținut este prezentată în tabelul III.115.

Tabelul III.115. Modelul statistic al evoluției pH-ului în solventul mixt Glicerină+Apă (w=0.4) pentru tamponul primar carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃)

Model statistic
$\text{pH} = 18.5735 - 0.0477 \cdot T - 0.4367 \cdot m + 6.5991 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 5.4061 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot m - 2.3120 \cdot m^2$ <p style="text-align: center;">T-temperatură, °K ; m – molalitate KCl, mol kg⁻¹</p>

Pentru a verifica modelul obținut, se compară seturile de date experimentale cu cele obținute în urma aplicării modelului și se calculează indicatorii de adecvanță.

Valorile obținute sunt prezentate în tabelul III.116:

Tabelul III.116. Indicatorii de adecvanță ai modelului statistic pentru calculul pH-ului în solventul mixt Glicerină+Apă (w=0.4) pentru tamponul primar carbonat (0.025 m Na₂CO₃ + 0.025 m NaHCO₃)

T, K	m, mol kg ⁻¹	pH experimental	pH calculat	σ	R ²	R
263.15	0.0050	10.5854	10.5887	0.0099	0.9971	0.9986
283.15	0.0100	10.3605	10.3526			
298.15	0.0700	10.1750	10.1654			
313.15	0.1000	10.0249	10.0245			

Totalitatea modelele matematice obținute în vederea estimării pH-ului în funcție de temperatura de lucru și de molalitatea punții de sare m_{KCl} pentru cazul soluțiilor tampon și a solventilor studiați sunt prezentate în tabelul III.117.

Tabelul III.117. Modele statistice pentru estimarea pH-ului în funcție de temperatura de lucru și de molalitatea punții de sare m_{KCl} pentru cazul soluțiilor tampon și a solventilor studiați

Solvent	Soluție tampon	Model statistic	R
NMA	Ftalat	$\text{pH} = 127.3303 - 0.78 \cdot T - 472.5770 \cdot m + 0.0012 \cdot T^2 + 1.7218 \cdot T \cdot m + 6530.4 \cdot m^2$	0.8920
NMA + W (w=0.5)	Ftalat	$\text{pH} = 80.0456 - 0.4883 \cdot T + 7.8478 \cdot m + 7.8604 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 0.0333 \cdot T \cdot m + 7.4379 \cdot m^2$	0.9637
NMA + W (w=0.5)	Fosfat echimolal	$\text{pH} = 13.0270 - 0.0190 \cdot T - 4.8107 \cdot m$	0.9913
NMA + W (w=0.5)	Carbonat	$\text{pH} = 18.4128 - 0.0261 \cdot T - 1.6381 \cdot m$	0.9980
Gly + W (w=0.2)	Fosfat echimolal	$\text{pH} = 10.6518 - 0.0237 \cdot T + 0.2169 \cdot m + 3.7430 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0.0038 \cdot T \cdot m + 4.0685 \cdot m^2$	0.8985
Gly + W (w=0.2)	Carbonat	$\text{pH} = 19.9174 - 0.0572 \cdot T - 1.5403 \cdot m + 8.1065 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 4.4804 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot m + 4.8759 \cdot m^2$	0.9981
Gly + W (w=0.4)	Fosfat echimolal	$\text{pH} = 13.4142 - 0.0416 \cdot T - 1.3821 \cdot m + 6.8214 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1.0221 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot m + 2.6704 \cdot m^2$	0.9959
Gly + W (w=0.4)	Carbonat	$\text{pH} = 18.5735 - 0.0477 \cdot T - 0.4367 \cdot m + 6.5991 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 5.4061 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot m - 2.3120 \cdot m^2$	0.9986

NMA – N-Metilacetamidă; W – apă, Gly – Glicerină, T – temperatură, m – molalitate KCl

O primă analiză a acestui tabel relevă existența a două tipuri de modele statistice, ceea ce demonstrează o evoluție diferită a pH-ului în solvenții și soluțiile tampon studiate.

Astfel, pentru cazul soluției tampon ftalat și a solventului N-Metilacetamidă pură, respectiv soluției tampon ftalat și a solventului N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$), dependența între temperatura de lucru – molalitatea punții de sare și pH este aproximată printr-o ecuație polinomială de ordinul 2.

În ceea ce privește cazul solvenului mixt N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$) în fosfat echimolal și carbonat, evoluția pH-ului în funcție de temperatura de lucru și molalitatea punții de sare poate fi descrisă printr-o dependență liniară.

Analiza pH-ului pentru soluțiile tampon fosfat echimolal și carbonat în solvenții micști alcoolii Glicerină + Apă ($w = 0.2$) și Glicerină + Apă ($w = 0.4$) conduce la ideea existenței unei dependențe polinomiale de ordinul 2 între pH și temperatura de lucru, respectiv molalitatea KCl.

Pentru toate situațiile studiate, coeficienții modelelor au fost determinați pe baza setului de date experimentale obținut și utilizând metoda celor mai mici pătrate.

Calculul indicatorilor de adecvanță ai modelelor matematice obținute furnizează valori excepționale, ceea ce demonstrează o bună corelare a valorilor determinate experimental cu cele calculate pe baza ecuațiilor modelelor matematice. De altfel, această corelare excepțională poate fi observată și vizual prin studiul figurilor III.70, III.71, III.72, III.73, III.74, III.75, III.79 și III.80.

Ecuațiile modelelor matematice statistice obținute permit estimarea pH-ului în funcție de temperatura de lucru și de molalitatea punții de sare m_{KCl} pentru cazul soluțiile tampon: ftalat, fosfat echimolal, carbonat în solvenți ca: N-Metilacetamidă pură, N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$), Glicerină + Apă ($w = 0.2$) și Glicerină + Apă ($w = 0.4$).

Obținerea unor ecuații de regresie asemănătoare pentru solvenții Glicerină + Apă ($w = 0.2$) și Glicerină + Apă ($w = 0.4$) în soluțiile tampon fosfat echimolal și carbonat și respectiv, pentru N-Metilacetamidă pură și N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$) în tamponul primar ftalat a condus la ideea dezvoltării de modele matematice „pe clase de solvenți”. Modalitatea de alegerea a formei modelului, precum și rezultatele obținute vor fi prezentate în subcapitolul următor.

VI.3.2. Modele statistice „pe clase de solvenți” pentru determinarea pH_{PS}

Norma IUPAC subliniază că cea mai bună acuratețe pentru determinarea valorilor pH_{PS} se obține atunci când determinările experimentale (atât a forțelor electromotoare standard E° , a constantelor de primă ionizare pK_1 cât și a pH -ului primar standard pH_{PS}) sunt realizate de același operator și cu aceeași pereche de electrozi de hidrogen și argint/clorură de argint ($Ag/AgCl$). În realitate, aceasta constituie un angajament destul de împovărător și imposibil de realizat pentru un singur laborator.

În consecință, dacă valori ale anumitor mărimi necesare în determinarea pH -ului există în literatura de specialitate, atunci acestea sunt preluate ca atare și utilizate. În același timp, un set global de date pentru o anumită clasă de compuși este divizat în sectoare mici, acoperite de diferiți autori ce manifestă diferite abordări experimentale cât și diferite modalități de preparare a electrozilor în cauză.

De aici apare necesitatea absolută de elaborare de modele matematice pentru clase de compuși care să poată permite o estimare cât mai precisă a pH -ului primar standard pH_{PS} .

În această lucrare, pe baza unor date experimentale preluate din literatură s-a încercat elaborarea unui model matematic care să permită calculul pH_{PS} pentru întreaga clasă de compuși alcoolici. Datele experimentale împreună cu sursa de proveniență sunt prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.118. Standarde pH_{PS} pentru diferiți solvenți alcoolici, în hidrogen-ortoftalat de potasiu (*KHPH*), la diferite temperaturi împreună cu sursa bibliografică.

Cosolvent	x	T/K	ϵ	pH_{PS}
1	2	3	4	5
H ₂ O, [17-20]	0	273.15	78.3	4
	0	278.15	78.3	3.998
	0	283.15	78.3	3.997
	0	288.15	78.3	3.998
	0	293.15	78.3	4.001
	0	298.15	78.3	4.005
	0	303.15	78.3	4.011
	0	308.15	78.3	4.018
	0	313.15	78.3	4.027
	0	318.15	78.3	4.038
Metanol, [17-20,21]	0.0588	283.15	32.7	4.2537
	0.0588	298.15	32.7	4.2426
	0.0588	313.15	32.7	4.257

1	2	3	4	5
Metanol,[17-20,21]	0.12324	283.15	32.7	4.4899
	0.12324	298.15	32.7	4.468
	0.12324	313.15	32.7	4.4725
	0.35989	283.15	32.7	5.1508
	0.35989	298.15	32.7	5.1254
	0.35989	313.15	32.7	5.1268
	0.49988	283.15	32.7	5.4884
	0.49988	298.15	32.7	5.4721
	0.49988	313.15	32.7	5.4816
	0.74976	283.15	32.7	6.2535
	0.74976	298.15	32.7	6.2323
	0.74976	313.15	32.7	6.2374
Etanol, [17-20,22,23]	0.04164	268.15	24.55	4.2762
	0.04164	273.15	24.55	4.2597
	0.04164	283.15	24.55	4.2377
	0.04164	298.15	24.55	4.2291
	0.04164	313.15	24.55	4.2449
	0.08905	268.15	24.55	4.5697
	0.08905	273.15	24.55	4.5435
	0.08905	283.15	24.55	4.5057
	0.08905	298.15	24.55	4.4812
	0.08905	313.15	24.55	4.4888
	0.20679	268.15	24.55	5.1097
	0.20679	273.15	24.55	5.0688
	0.20679	283.15	24.55	5.0075
	0.20679	298.15	24.55	4.9603
	0.20679	313.15	24.55	4.958
	0.47711	268.15	24.55	5.529
	0.47711	273.15	24.55	5.505
	0.47711	283.15	24.55	5.475
0.47711	298.15	24.55	5.4673	
0.47711	313.15	24.55	5.4972	
2-Propanol, [17-20,21,24]	0.03223	288.15	19.92	4.2587
	0.03223	298.15	19.92	4.2489
	0.03223	308.15	19.92	4.2534
	0.03223	318.15	19.92	4.2705
	0.11385	288.15	19.92	4.8812
	0.11385	298.15	19.92	4.85
	0.11385	308.15	19.92	4.8344
	0.11385	318.15	19.92	4.8326
	0.23063	288.15	19.92	5.247
	0.23063	298.15	19.92	5.21
	0.23063	308.15	19.92	5.189
	0.23063	318.15	19.92	5.1822
	0.41158	288.15	19.92	5.5102
	0.41158	298.15	19.92	5.5225
	0.41158	308.15	19.92	5.5476
0.41158	318.15	19.92	5.584	

1	2	3	4	5
Etilenglicol, [17-20,22,25]	0.03124	278.15	40.7	4.1311
	0.03124	288.15	40.7	4.1217
	0.03124	298.15	40.7	4.1232
	0.03124	308.15	40.7	4.1341
	0.03124	318.15	40.7	4.1534
	0.11063	263.15	40.7	4.4772
	0.11063	268.15	40.7	4.4588
	0.11063	278.15	40.7	4.4327
	0.11063	288.15	40.7	4.4195
	0.11063	298.15	40.7	4.4174
	0.11063	308.15	40.7	4.425
	0.11063	318.15	40.7	4.4411
	0.22496	263.15	40.7	4.8354
	0.22496	268.15	40.7	4.8155
	0.22496	278.15	40.7	4.7866
	0.22496	288.15	40.7	4.7707
	0.22496	298.15	40.7	4.7662
	0.22496	308.15	40.7	4.7715
	0.22496	318.15	40.7	4.7854
	2-Metoxietanol, [17-20,22,25]	0.40378	288.15	40.7
0.40378		298.15	40.7	5.2417
0.40378		308.15	40.7	5.2451
0.40378		318.15	40.7	5.2573
0.05588		268.15	16.93	4.5525
0.05588		273.15	16.93	4.5365
0.05588		283.15	16.93	4.5146
0.05588		298.15	16.93	4.5041
0.05588		308.15	16.93	4.5097
0.05588		318.15	16.93	4.5239
0.19143		263.15	16.93	5.5333
0.19143		273.15	16.93	5.4692
0.19143		283.15	16.93	5.4209
0.19143		298.15	16.93	5.3741
0.19143		310.15	16.93	5.3555
0.48638		263.15	16.93	6.8764
0.48638		273.15	16.93	6.8155
0.48638		283.15	16.93	6.7702
0.48638		298.15	16.93	6.7276
0.48638		308.15	16.93	6.7135
Glicerină, [26]	0.0466	268.15	84.17	4.165
	0.0466	273.15	82.17	4.158
	0.0466	283.15	78.32	4.158
	0.0466	298.15	72.88	4.172
	0.0466	313.15	67.81	4.201
	0.11536	263.15	79.65	4.434
	0.11536	283.15	72.15	4.406
	0.11536	298.15	67	4.42
	0.11536	313.15	62.21	4.451

Ecuatia de regresie utilizată pentru obținerea modelului matematic s-a obținut pornind de la principiul enunțat și demonstrat de Högfeltd [27], conform căruia valoarea unei cantități termodinamice (Y) într-un amestec de solvenți poate fi exprimată cu ajutorul relației:

$$Y = Y_1 \cdot x_1 + B \cdot x_1 \cdot x_2 + Y_2 \cdot x_2 \quad (\text{III.38})$$

unde: x_1, x_2 – fracții molare;

Y_1, Y_2 – valorile proprietății respective în solvenții puri;

$$B = m + n \cdot x_2.$$

Știind că $x_1 + x_2 = 1$ și notând $x_1 = x$ se obține:

$$Y = (1 - x) \cdot Y_1 + x \cdot (m + n \cdot x) \cdot (1 - x) + x \cdot Y_2 \quad (\text{III.39})$$

Dezvoltarea ecuației și rearanjarea termenilor conduce la o ecuație cubică în x .

În conformitate cu acest principiu, în modelul elaborat valoarea pH_{PS} poate fi exprimată în funcție de fracția molară astfel:

$$\text{pH}_{\text{PS}} = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3 \quad (\text{III.40})$$

Dintre multitudinea variabilelor independente care influențează valoarea pH-lui, studiul actual realizat, a permis separarea următoarelor variabile considerate a fi cele mai importante din punct de vedere a influenței lor asupra pH_{PS} :

- permitivitatea, ϵ ;
- temperatura de lucru, T .

Permitivitatea constituind un factor de influență important asupra pH_{PS} , în ecuația modelului matematic s-a considerat sub o formă cubică ($\epsilon, \epsilon^2, \epsilon^3$). Modalitatea de exprimare a temperaturii a fost preluată din literatură fiind de forma: $u = ((T - t)/T)/(1 + (T - t)/T)$, cu $t = 298.15 \text{ K}$.

Combinarea acestor variabile conduce la o matrice de forma:

x	x^2	x^3
$\epsilon \cdot x$	$\epsilon \cdot x^2$	$\epsilon \cdot x^3$
$\epsilon^2 \cdot x$	$\epsilon^2 \cdot x^2$	$\epsilon^2 \cdot x^3$
$\epsilon^3 \cdot x$	$\epsilon^3 \cdot x^2$	$\epsilon^3 \cdot x^3$
$u \cdot x$	$u \cdot x^2$	$u \cdot x^3$

ecuația modelului matematic devenind:

$$\text{pH}_{\text{PS}} = c_0 + c_1 \cdot x + c_2 \cdot x^2 + c_3 \cdot x^3 + c_4 \cdot \varepsilon \cdot x + c_5 \cdot \varepsilon \cdot x^2 + c_6 \cdot \varepsilon \cdot x^3 + c_7 \cdot \varepsilon^2 \cdot x + c_8 \cdot \varepsilon^2 \cdot x^2 + c_9 \cdot \varepsilon^2 \cdot x^3 + c_{10} \cdot \varepsilon^3 \cdot x + c_{11} \cdot \varepsilon^3 \cdot x^2 + c_{12} \cdot \varepsilon^3 \cdot x^3 + c_{13} \cdot u \cdot x + c_{14} \cdot u \cdot x^2 + c_{15} \cdot u \cdot x^3 \quad (\text{III.41})$$

Regresia multiparametrică în vederea obținerii coeficienților ecuației modelului matematic s-a realizat cu ajutorul limbajului de programare MATLAB, valorile coeficienților obținuți fiind prezentate în tabelul următor:

Tabelul III.119. Valorile coeficienților de regresie corespunzător variabilelor independente prezentate în prima coloană

Variabilă corespunzătoare	Coeficient	Valoare
-	c_0	3.9821
x	c_1	33.2243
x^2	c_2	-130.5679
x^3	c_3	269.1667
$\varepsilon \cdot x$	c_4	-1.6982
$\varepsilon \cdot x^2$	c_5	7.8034
$\varepsilon \cdot x^3$	c_6	-21.2314
$\varepsilon^2 \cdot x$	c_7	0.0318
$\varepsilon^2 \cdot x^2$	c_8	-0.1624
$\varepsilon^2 \cdot x^3$	c_9	0.5886
$\varepsilon^3 \cdot x$	c_{10}	$-1.9423 \cdot 10^{-4}$
$\varepsilon^3 \cdot x^2$	c_{11}	0.0012
$\varepsilon^3 \cdot x^3$	c_{12}	-0.0057
$u \cdot x$	c_{13}	-5.3482
$u \cdot x^2$	c_{14}	10.3867
$u \cdot x^3$	c_{15}	-4.7477

Verificarea modelului obținut s-a realizează prin compararea seturile de date experimentale cu cele obținute în urma aplicării modelului și calculul indicatorilor de adecvanță.

Valorile obținute sunt prezentate în tabelul III.120:

Tabelul III.120. Indicatorii de adecvanță ai modelului statistic pentru determinarea pH_{PS} în clasa de solvenți alcoolici, pentru tamponul primar hidrogen-orto-ftalat de potasiu (*KHPh*)

Solvent	T, K	x	ε	pH_{PS} exp	pH_{PS} calculat	σ	R^2	R
Metanol	313.15	0.1232	32.7	4.4725	4.4638	0.0443	0.9960	0.9980
Etanol	268.15	0.08905	24.55	4.5697	4.5847			
2-Propanol	318.15	0.03223	19.92	4.2705	4.2795			
Etilglicol	278.15	0.22496	40.7	4.7866	4.7617			
2-Metoxietanol	318.15	0.05588	16.93	4.5239	4.5584			
Glicerină	283.15	0.0466	78.32	4.158	4.1655			

Valorile indicatorilor de adecvanță obținute demonstrează o bună concordanță între modelul statistic determinat și datele experimentale.

Ecuția modelului matematic obținut este recomandată pentru estimarea valorilor pH_{PS} în amestecuri apoase – organice în absența deteminărilor experimentale. Ecuția predictivă este valabilă în domeniul de temperatură 263.15 ± 313.15 K.

Trebuie subliniat faptul că, elaborarea și utilizarea modelelor matematice având la bază principiile teoriei sistemelor, a condus la o abordare sistemică a problemelor legate de pH-metrie. Acest lucru, reprezintă o realizare deosebită deoarece nu s-a realizat o abordare brută a problemei standardizării pH-metrice, ci s-a încercat o abordare evoluată prin utilizarea modalităților matematice de caracterizare.

VII. BIBLIOGRAFIE

- [1] **D.Dumitrel**, L. Falciola, P.R. Mussini, T. Mussini, "Implementing in nonaqueous solvents the newly IUPAC-endorsed scheme for the primary and secondary pH standardizations". MicroCAD 2005 International Scientific Conference, University of Miskolc, 10-11 March 2005, Section Environmental technologies and waste processing, 19-24 (2005)
- [2] Dawson, L.R., Zuber, W.H., Eckstrom, H.C., *J. Phys. Chem.* 69, 1335-1338 (1965)
- [3] Kozłowski, Z., Kinart, C., Kinart, W., *Polish J. Chem.* 53, 2621-2626 (1979)
- [4] W.J.Hamer, G.D.Pinching, S.F.Acree, *J. Res. Natn. Bur. Stand.* 35, 538-542 (1945)
- [5] R.A.Robinson, R.H.Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2nd rev. Edn., Butterworths, London pp.520 (1965)
- [6] P.R.Mussini, T.Mussini, *J. Appl. Electrochem.* 28, 1305-1311 (1998)
- [7] P.R.Mussini, T.Mussini, *Electrochem. Commun.* 2, 108-111 (2000)
- [8] L. Falciola, M. Liotto, P.R. Mussini, T. Mussini, **D.Dumitrel**, "Implementation of the pH standardization in *N*-Methylformamide, *N*-Methylacetamide, and their 0.50 mass fractions in admixture with water, with characterization of appropriate salt bridges". *Journal of Solution Chemistry*, în curs de publicare.
- [9] E.A.Guggenheim, *J.Amer.Chem.Soc.* 52 (1930) 1315-1337; *J.Phys.Chem.* 36, 1758-1766 (1930)
- [10] A.K.Covington, in „Ion-Selective Electrodes”, R.A.Durst, N.B.S. Special Publication 314, Washington DC, November 1969, 127-133 (1969)
- [11] L. Falciola, P.R. Mussini, T. Mussini, **D. Dumitrel**, "Implementing in nonaqueous solvents the newly IUPAC-endorsed scheme for primary pH standardization", 55th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Thessaloniki, Greece, 19-24 September. lucrare comunicată (2004)
- [12] L. Falciola, P.R. Mussini, T. Mussini, A. Fierro, **D. Dumitrel**, "Acid-Base Equilibria and Implementation of the Primary and Secondary Standardizations for pH Measurements in (Glycerol+Water) Mixed Solvents, with Characterization of Appropriate Salt Bridges", *Analytica Chimica Acta*; în curs de publicare
- [13] S.Rondinini, P.R.Mussini, T.Mussini, A.Vertova, *Pure Appl. Chem.*,70, 1419-1422 (1998)
- [14] D.Antonini, L.Falciola, P.R.Mussini, T.Mussini *J. Electroanalyt. Chem.*,503, 153-158 (2001)

- [15] M.Glevitzky, G.A.Brusturean, **D.Dumitrel**, D.Perju, "Aspects concerning the mathematical statistical modelling of CO₂ variation in soft drinks stored in polyethylene terephthalate bottles", *Analele Universității Eftimie Murgu din Reșița*, anul XII, nr.1, 138-144 (2005)
- [16] G.A.Brusturean, D.Perju, J.Carre, D.Silaghi-Perju, **D.Dumitrel**, "Modelarea statistică a influenței timpului de staționare al poluanților în sol asupra procesului de depoluare prin ventilare a unui sol poluat cu compuși organici volatili", *Revista de Chimie*, 57(3), 312-317 (2006)
- [17] Y.Marcus, S.Glikberg, *Pure Appl. Chem.*,57, 855 (1985)
- [18] Y.Marcus, *Pure Appl. Chem.*,57, 860 (1985)
- [19] Y.Marcus, *Pure Appl. Chem.*,58, 1411 (1986)
- [20] Y.Marcus, *Pure Appl. Chem.*,62, 139 (1990)
- [21] T.Mussini, A.K.Covington, F. Dal Pozzo, P.Longhi, S.Rondinini, Zi-Ya Zou, *Electrochim. Acta* 28, 1593-1598 (1983)
- [22] P.R.Mussini, T.Mussini, S.Rondinini *Pure Appl. Chem.*,69, 1007-1014 (1997)
- [23] P.Longhi, P.R.Mussini, T.Mussini, S.Rondinini *J. Chem. Eng. Data* 34, 64 (1989)
- [24] S.Rondinini, P.Longhi, P.R.Mussini, A.Nese, M.Pozzi, G.Tiella, *Anal.Chem.Acta* 207, 211 (1988)
- [25] T.Mussini, P.Longhi, I.Marcolungo, P.R.Mussini, S.Rondinini *Fresenius's Zeit. Analyt. Chemie* 339, 608 (1991)
- [26] L.Falciola, P.R.Mussini, T.Mussini, *J. Sol. Chem.*, 29, 1199-1210 (2000)
- [27] Hoegfeldt, Erik, *Acta Chemica Scandinavica*, A 35(5), 383 (1981)
- [28] R.P.Buck, S.Rondinini, A.K.Covington, F.G.K.Baucke, C.M.A.Brett, M.F. Camoes, M.J.T. Milton, T.Mussini, R.Naumann, K.W.Pratt, P.Spitzer, G.S.Wilson, *Pure Appl. Chem.* 74 2169-2200 (2002)

PARTEA IV

CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE

I

CONCLUZII GENERALE ALE STUDIULUI

Totalitatea ideilor prezentate în acest studiu au avut ca scop o prezentare actuală exhaustivă a situației teoretice și experimentale din domeniul amplu al pH-metriei prin studierea unui număr de 212 referințe bibliografice .

Studiul efectuat a avut un caracter interdisciplinar și a făcut apel la mai multe domenii ale științei cum ar fi: *electrochimia*, *chimia analitică*, *chimia fizică*, *matematica* (metode de calcul, ecuații de regresie), *statistica*, *informatica* (MATLAB, Excel).

Îmbinând armonios aceste aspecte interdisciplinare complexe, obiectivele propuse în cadrul tezei au fost în totalitate atinse și rezolvate, astfel:

(1) Realizarea unei documentări bibliografice referitoare la procesele chimice și aspectele lor electrochimice: importanța solvenților neapoși sau micști și proprietățile fizico-chimice ale acestora, modalități de determinare a standardelor pH-metrice primare (pH_{PS}) și secundare (pH_{SS}).

Acest prim obiectiv s-a realizat prin studierea unui număr de 45 de referințe bibliografice, majoritatea fiind de ultimă oră. În acest sens, s-a făcut o trecere în revistă a aspectelor legate de procesele chimice și electrochimice ale solvenților neapoși sau micști, cu referire la importanța acestora, la proprietățile fizico-chimice precum și la noțiunile generale și de operare pentru pH-metrie, la determinarea standardelor pH-metrice primare și secundare.

(2) Documentare cu privire la efectul de mediu primar și solvatarea ionică, la parametrii de transport ionic în diferiți solvenți, precum și la modelarea matematică: modele matematice statistice, predicții de pH (PS-standard primar).

Pentru atingerea și rezolvarea acestui obiectiv s-a apelat la 31 de referințe bibliografice legate de aspecte privind efectul de mediu primar și solvatarea ionică, la 51 de referințe bibliografice cu referire la parametrii de transport ionic în diverși solvenți respectiv la 36 de referințe bibliografice abordând aspecte legate de modelarea matematică.

În ceea ce privește efectul de mediu primar și solvatarea ionică au fost prezentate aspecte referitoare la efectul de mediu primar asupra unui ion de H^+ și a unui ion de halogen X^- respectiv

asupra întregului electrolit HX, la aciditatea finală a scalei pH-metrice corespunzătoare fiecărui solvent, la determinarea relațiilor analitice de dependență între efectul mediu primar și numărul ionic primar de solvatare precum și ipoteze propuse pentru divizarea efectului mediu primar al întregului electrolit în contribuțiile fiecărui ion component. Tot aici, s-au prezentat și celulele reversibile fundamentale pentru determinarea efectelor de medii primare precum și efectul de mediu primar al electrolizilor HCl, MeX, MeX₂ și Me₂X în solvenți micști apoși - organici.

Următoarea preocupare a fost aceea de a prezenta parametrii de transport ionic în diverși solvenți făcând referire în special la numerele de transport ionic și de solvatare a electrolizilor, determinate prin metoda celulei de transport, la verificarea metodei pentru diferite seturi de date determinate în mod experimental și existente în literatură, precum și prezentarea unor scheme simplificate ale metodei pentru aplicații la cazurile speciale.

Un ultim aspect al acestui obiectiv al tezei a fost cel legat de modelarea matematică în care s-a urmărit prezentarea noțiunilor generale legate de modelare, prezentarea experimentului ca sistem tehnic, a modelelor statistice precum și stadiul actual în ceea ce privesc predicțiile de pH.

(3) Determinarea diferențelor de potențial reversibile standard E^0 și a constantelor pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic în solvenți amidici (N-Metilacetamidă, N-Metilacetamidă + Apă $w=0.5$) având ca scop utilizarea acestora pentru determinarea standardelor pH-metrice primare (pH_{PS}).

Pentru atingerea și rezolvarea acestui obiectiv în primă fază s-au realizat montajele experimentale pentru determinarea diferențelor de potențial reversibile standard E^0 și a constantelor pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic în solvenți amidici.

Determinările experimentale pentru obținerea lui E^0 au fost efectuate pentru solventul mixt apos-organic N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$), rezultatele obținute fiind prezentate în tabelele III.1-III.3 pentru diverse temperaturi și diverse molalități m_{HCl} . Prelucrarea și interpretarea datelor experimentale s-a efectuat cu ajutorul programului Microsoft Excel. Ecuațiile de regresie și extrapolările liniare au fost prezentate în figurile III.1 - III.3. Valorile găsite pentru diferențele de potențial reversibile E^0 au fost prezentate în ultima linie a tabelor corespunzătoare.

Pentru obținerea constantelor pK_1 s-au efectuat determinări experimentale pentru solventul pur N-Metilacetamidă și pentru solventul mixt apos-organic N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$), rezultatele obținute fiind prezentate în tabelele III.4 și III.5 pentru solventul pur, respectiv în tabelele III.6 – III.8 pentru solventul mixt. Deasemenea, prelucrarea și interpretarea

datelor experimentale s-au efectuat cu ajutorul programului Microsoft Excel. Alurile funcțiilor liniare de extrapolare $\Psi=f(I)$ au fost prezentate în figurile III.5 - III.9, valorile rezultate pentru constantele pK_1 fiind prezentate în ultima linie a tabelelor corespunzătoare.

(4) Determinarea numerelor de transport ale clorurilor de metale alcaline și de amoniu, CA, în N-Metilacetamidă și amestec N-Metilacetamida + Apă (w=0.5) în vederea identificării compusului cu cele mai bune proprietăți de punte de sare, precum și caracterizarea punților de sare având ca scop minimizarea potențialelor de contact lichid-lichid ale pH-metriei în solvenți neapoși și apoși-organici.

Scopul acestui obiectiv a fost identificarea unui compus care să posede cele mai bune proprietăți de punte de sare. După realizarea montajului experimental s-au efectuat seturi de determinări experimentale folosind săruri binare de tipul CA (unde $C^+ = NH_4^+, K^+, Na^+, Rb^+, Cs^+$ și $A^- = Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-$), săruri uzuale și fiabile în apa pură datorită proprietății lor de echitransfer ($t_{C^+} \approx t_{A^-}$), dar care pot pierde această proprietate în solvenți apoși – organici. În acest sens s-a dorit găsirea și caracterizarea unor noi punți de sare, stabilind proprietățile lor de echitransfer, ceea ce a permis determinarea numerelor de transport a acestor săruri folosind metoda modificată a diferenței de potențial reversibilă a „celulei galvanice cu transport”. Astfel, s-au efectuat determinări experimentale pentru solventul pur N-Metilacetamidă la temperatura de 303.15 K și pentru solventul mixt apos-organic N-Metilacetamidă + Apă (w=0.5) la temperatura de 298.15 K utilizând diverse molalități m_2 de CA (unde $C^+ = NH_4^+, K^+, Na^+, Rb^+, Cs^+$ și $A^- = Cl^-$) variabile în intervalul 0.002 – 0.025 și m_1 constantă, în vederea obținerii numerelor de transport.

Prelucrarea și interpretarea datelor experimentale s-a efectuat cu ajutorul programului Microsoft Excel. Rezultatele experimentale obținute pentru solventul pur referitoare la diferențele de potențial reversibile ale celulei au fost prezentate în tabelele III.10, III.12, III.14, III.16, III.18, III.20, figurile III.10 – III.15 reprezentând modalitatea de determinare a numerelor de transport, iar în tabelele III.11, III.13, III.15, III.17, III.19, III.21 au fost trecute valorile numerelor de transport pentru cationii corespunzători.

În cazul solventului mixt rezultatele experimentale obținute referitoare la diferențele de potențial reversibile ale celulei au fost prezentate în tabelele III.22, III.24, III.26, III.28, III.30, III.32, figurile III.16 – III.21 reprezentând modalitatea de determinare a numerelor de transport, iar în tabelele III.23, III.25, III.27, III.29, III.31, III.33 au fost trecute valorile numerelor de transport pentru cationii corespunzători.

Determinările experimentale au dus la concluzia ca cea mai bună punte de sare pentru realizarea determinărilor de rutină pentru pH în solvenți neapoși sau mieși apoși-organici este clorura de amoniu (NH_4Cl).

(5) Determinarea standardelor pH-metrice primare (pH_{PS}) în solvenți amidici (N-Metilacetamidă, N-Metilacetamidă + Apă: $w=0.5$) și glicerinici (Glicerină + Apă: $w=0.2$, $w=0.4$) folosind diverse soluții tampon.

Având ca punct de plecare norma IUPAC în vigoare, determinarea standardelor pH-metrice primare a fost realizată prin așa numita „metodă primară” bazată pe măsurarea diferenței de potențial reversibile a „celulei reversibile tip Harned”. În acest sens, pentru determinările experimentale s-a folosit montajul experimental prezentat în partea a II-a a tezei (figurile II.1-II.4). Experimentele s-au efectuat, atât pentru solvenți amidici, cât și pentru solvenți glicerinici folosindu-se soluțiile tampon prezentate tot în partea a II-a a tezei.

În cazul determinărilor efectuate pentru găsirea standardelor pH-metrice primare (pH_{PS}) în solvenți amidici: solventul pur N-Metilacetamidă și solventul mixt apos-organic N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$), s-au utilizat soluțiile tampon prezentate împreună cu temperaturile de lucru în tabelul III.35. Pentru solventul pur N-Metilacetamidă, determinările experimentale s-au efectuat doar într-o singură soluție tampon datorită problemelor legate de solubilitate.

Datele experimentale de măsurare a diferențelor de potențial reversibile ale celulei, pentru cei doi solvenți amidici, au fost prezentate în tabelele III.36 – III.48, iar în figurile III.24 – III.36 rezultatele obținute în urma aplicării aceleiași procedurii de calcul. Valorile standardelor pH-metrice primare (pH_{PS}) au fost prezentate în ultima linie a tabelelor corespunzătoare.

Determinările efectuate pentru găsirea standardelor pH-metrice primare (pH_{PS}) în solvenți glicerinici: Glicerină + Apă ($w=0.2$) și Glicerină + Apă ($w=0.4$), au fost realizate utilizând aceeași metodă, folosindu-se soluțiile tampon la temperaturile de lucru prezentate în tabelul III.49. Datele experimentale, pentru cei doi solvenți glicerinici, de măsurare a diferențelor de potențial reversibile ale celulei, au fost prezentate în tabelele III.50 – III.67, iar în figurile III.37 – III.54 au fost prezentate rezultatele obținute în urma aplicării metodei. Valorile standardelor pH-metrice primare (pH_{PS}) au fost prezentate în ultima linie a tabelelor corespunzătoare.

(6) Determinarea standardelor pH-metrice secundare (pH_{SS}) în solvenți amidici și glicerinici folosind diverse soluții tampon precum și validarea standardelor pH-metrice primare (pH_{PS}) și secundare (pH_{SS}) obținute prin verificarea legii Nernst.

Determinarea standardelor pH-metrice secundare (pH_{SS}) s-a realizat după norma IUPAC în vigoare și s-a bazat pe măsurarea diferenței de potențial reversibile a „celulei ireversibile” tip Baucke, în care valoarea standardului secundar a fost obținută prin confruntarea directă cu un standard primar apropiat. Soluțiile tampon utilizate au fost prezentate în partea a II-a a tezei. Valorile diferențelor de potențial reversibile ale „celulei ireversibile” tip Baucke, au fost prezentate în tabelul III.69 pentru N-Metilacetamidă, în tabelul III.70 pentru Glicerină + Apă ($w=0.2$) și în tabelul III.71 pentru Glicerină + Apă ($w=0.4$).

Totalitatea standelor pH-metrice secundare (pH_{SS}) determinate în solvenții studiați au fost centralizate în tabelul III.72.

Pentru a verifica veridicitatea și adecvanța standardelor determinate experimental s-a trecut la prelucrare și interpretarea datelor experimentale utilizând programul Microsoft Excel. Procedura practică de validare a standardelor a constat în reprezentarea grafică a diferențelor de potențial reversibile E_H ale celulei (III.21) în funcție de pH pentru cele șase soluții tampon și trasarea drepte de regresie liniară. Rezultatele obținute au fost prezentate în tabelele III.73 – III.78 și în figurile III.55 – III.57 pentru N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$), respectiv în tabelele III.79 – III.96 și în figurile III.58- III.66 pentru Glicerină + Apă ($w=0.2$) și Glicerină + Apă ($w=0.4$). În urma prelucrării și interpretării datelor experimentale s-au obținut rezultate foarte bune ceea ce demonstrează că experimentele efectuate pentru determinarea standardelor pH-metrice primare și secundare au fost realizate cu multă atenție și profesionalism.

(7) Elaborarea modelelor statistice pentru determinarea diferențelor de potențial reversibile standard E^0 și a constantelor pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic în solvenții studiați.

Având în vedere că determinarea diferențelor de potențial reversibile standard E^0 este laborioasă și costisitoare, s-a realizat elaborarea unui model statistic care să permită estimarea valorilor E^0 fără a necesita determinări experimentale.

Pentru corelarea valorilor funcției de extrapolare Φ (V) cu molalitatea m_{HCl} (mol kg^{-1}) și cu temperatura de lucru T ($^{\circ}\text{K}$) a celulei studiate, s-a propus o relație polinomială de gradul 1 cu două variabile independente. Datele experimentale, pentru N-metilacetamidă + Apă ($w=0.5$), au fost prelucrate cu ajutorul limbajului de programare MATLAB, iar pe baza modelului statistic

obținut s-a trasat graficul tridimensional corespunzător, figura III.67.

Pentru studiul corectitudinii modelului s-au calculat: deviația standard - σ , indicatorul preciziei modelului - R^2 și coeficientul de corelație - R . Modelul statistic obținut a fost prezentat în tabelul III.97, iar valorile indicatorilor de adecvănță au fost prezentate în tabelul III.98, indicând o bună corelare între datele experimentale și modelul statistic determinat.

Aplicând aceeași metodologie s-a generat și un model statistic ce a permis calculul funcției Ψ și determinarea constantei pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic în N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$). Suprafața ce a fost generată în urma aplicării modelului statistic a fost prezentată în figura III.68. Ecuația modelului statistic obținut a fost prezentată în tabelul III.99, iar valorile indicatorilor de adecvănță ai modelului, care au indicat o bună corelare între datele experimentale și modelul statistic determinat, fiind prezentate în tabelul III.100.

(8) Elaborarea de scheme de modele predictive pentru estimarea standardelor pH-metrice: modele statistice „individuale” și modele statistice „pe clase de compuși” pentru determinarea pH-ului.

Elaborarea modelelor statistice pe baza determinărilor experimentale pentru calculul pH-ului, s-a realizat prin obținerea unei expresii matematice care a permis estimarea acestuia în funcție de temperatură și de molalitatea KCl, pentru fiecare soluție tampon. Valorile pH-ului pentru $m_{KCl} = 0$, au fost calculate cu ajutorul ecuațiilor modelelor statistice elaborate obținându-se valoarea pH-ului standard primar pH_{PS} în solventul studiat. Totodată, în prealabil, s-a efectuat un studiu de evoluție a standardelor primare în funcție de temperatură pentru fiecare soluție tampon utilizată în N-Metilacetamidă și N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$) figurile III.69, III.72.

În cazul soluției tampon ftalat acid de potasiu analiza graficului a condus la ideea că dependența pH-ului de temperatură este una polinomială de ordinul 2, alegându-se astfel, o relație polinomială de gradul 2 cu două variabile independente.

Datele experimentale au fost prelucrate cu ajutorul limbajului de programare MATLAB, iar pe baza modelului statistic obținut s-a trasat graficul tridimensional corespunzător, figura III.70 pentru N-Metilacetamidă și figura III.71 pentru N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$).

Modelul statistic obținut a fost prezentat în tabelul III.101 pentru N-Metilacetamidă și tabelul III.103 pentru N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$), iar valorile indicatorilor de adecvănță au fost prezentate în tabelul III.102 pentru N-Metilacetamidă și tabelul III.104 pentru N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$), indicând o bună corelare între datele experimentale și modelul statistic determinat.

Din studiul dependenței pH_{PS} de temperatură pentru N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$) în soluțiile tampon fosfat echimolal și carbonat, s-a constatat că aceasta este liniară, drept urmare s-a propus o relație liniară de gradul 1 cu două variabile independente.

Cu ajutorul limbajului de programare MATLAB, datele experimentale au fost prelucrate, iar pe baza modelului statistic obținut s-au trasat graficele tridimensionale corespunzătoare, figura III.73 pentru N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$) și fosfat echimolal ca tampon primar, respectiv figura III.74 pentru N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$) și carbonat ca tampon primar.

Modelul statistic obținut a fost prezentat în tabelul III.105 pentru N-Metilacetamidă+Apă ($w=0.5$) și fosfat echimolal, respectiv tabelul III.107 pentru N-Metilacetamidă +Apă ($w=0.5$) și carbonat, iar valorile indicatorilor de adecvanță au fost prezentate în tabelul III.106 pentru N-Metilacetamidă+Apă ($w=0.5$) și fosfat echimolal și tabelul III.108 pentru N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$) și carbonat, indicând o bună corelare între datele experimentale și modelul statistic determinat.

Aceeași pași s-au efectuat și pentru Glicerină + Apă ($w=0.2$) și Glicerină + Apă ($w=0.4$) în soluții tampon fosfat echimolal și carbonat, rezultatele fiind prezentate în tabelele III.108 – III.116, respectiv figurile III.75 – III.80.

Tot aici s-a gândit și elaborat și un model matematic pentru clase de compuși care a permis o estimare cât mai precisă a pH_{PS} . În acest sens s-au utilizat date din literatură pentru diferiți solvenți alcoolici în soluție tampon fitalat acid de potasiu. Ecuația modelului matematic obținută a fost prezentată în relația III.41. Regresia multiparametrică s-a realizat cu ajutorul limbajului de programare MATLAB, valorile coeficienților fiind prezentate în tabelul III.118, iar indicatorii de adecvanță ai modelului matematic pentru determinarea pH_{PS} pentru clasa de solvenți alcoolici fiind prezentați în tabelul III.119. Valorile obținute au demonstrat o bună concordanță între datele experimentale și valorilor generate pe baza modelului matematic ceea ce a permis validarea acestuia.

Toate punctele menționate mai sus au fost tratate într-o manieră complet coordonată teoretic și experimental, utilă atât teoreticienilor cât și utilizatorilor, conducând la eliminarea unei lacune importante din literatura de specialitate.

II

CONTRIBUȚII ORIGINALE

Contribuțiile originale directe aduse în cadrul prezentei teze au constat în:

➤ **Realizarea de măsurători experimentale în vederea determinării diferențelor de potențial reversibile standard E° în solventul mixt apos-organic N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$) și a constantelor pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic în solventul neapos N-Metilacetamidă și în solventul apos-organic N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$).**

Determinările experimentale pentru obținerea lui E° au fost efectuate pentru solventul mixt apos-organic N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$), rezultatele obținute fiind prezentate în tabelele III.1-III.3 pentru diverse temperaturi și diverse molalități m_{HCl} . Prelucrarea și interpretarea datelor experimentale s-a efectuat cu ajutorul programului Microsoft Excel. Ecuațiile de regresie și extrapolările liniare au fost prezentate în figurile III.1 - III.3. Valorile găsite pentru diferențele de potențial reversibile E° au fost prezentate în ultima linie a tabelelor corespunzătoare.

Din analiza graficelor obținute s-au desprins următoarele:

✓ regresia liniară realizată în vederea determinării diferențelor de potențial reversibile standard (E°) pentru solventul studiat furnizează coeficienți de corelație buni între funcția de extrapolare Φ și molalitatea m_{HCl} pentru toate cele trei temperaturi studiate, verificând astfel ipoteza de liniaritate între funcția de extrapolare Φ și molalitatea m_{HCl} ;

✓ ecuațiile de regresie obținute permit estimarea valorilor funcției de extrapolare Φ pentru solventul în cauză corespunzătoare unor molalități ale electrolitului uni-univalent HCl încă nestudiate experimental;

✓ pe baza ecuațiilor de regresie liniară s-au putut obține valorile diferențelor de potențial reversibile standard (E°) pentru solventul mixt N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$), acestea corespunzând intersecției cu ordonata a dreptei de regresie (adică coeficientul liber al ecuațiilor de regresie obținute);

✓ examinând comparativ evoluția funcției de extrapolare Φ pentru diverse molalități ale HCl, la diverse temperaturi, se observă că valoarea diferențelor de potențial reversibile scade odată cu creșterea temperaturii. Fenomenul se poate observa și pentru valorile diferențelor de potențial reversibile standard (E°).

Pentru obținerea constantelor pK_1 s-au efectuat determinări experimentale pentru solventul neapos N-Metilacetamidă și pentru solventul mixt apos-organic N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$), rezultatele obținute fiind prezentate în tabelele III.4 și III.5 pentru solventul pur, respectiv în tabelele III.6 – III.8 pentru solventul mixt. Deasemenea, prelucrarea și interpretarea datelor experimentale s-au efectuat cu ajutorul programului Microsoft Excel. Alurile funcțiilor liniare de extrapolare $\Psi=f(I)$ au fost prezentate în figurile III.5 - III.9, valorile rezultate pentru constantele pK_1 fiind prezentate în ultima linie a tabelelor corespunzătoare.

Din analiza graficelor obținute s-au constatat următoarele:

✓ repetarea determinărilor experimentale conduce la valori diferite ale constantei pK_1 , diferențele fiind cu atât mai mari cu cât valoarea tăriei ionice este mai mare. Acest lucru poate fi atribuit dificultății de dizolvare a cantităților mari de acid orto-ftalic, hidrogen-orto-ftalat de potasiu și clorură de potasiu în solventul neapos N-Metilacetamidă. Cele două seturi de determinări realizate evidențiază diferențe mari pentru valori ale tăriei ionice mai mari de $0.0035 \text{ mol kg}^{-1}$;

✓ regresia liniară realizată în vederea determinării constantei pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic în N-Metilacetamidă furnizează coeficienți de corelație slabi între funcția de extrapolare Ψ și tăria ionică I pentru ambele temperaturi studiate datorate problemelor legate de solubilitate;

✓ pe baza ecuațiilor de regresie liniară s-au putut obține valorile constantei pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic în N-Metilacetamidă la 35 și 50°C, acestea corespunzând intersecției cu ordonata a dreptei de regresie.

În urma realizării determinărilor experimentale în solventul mixt N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$) nu se mai constată dificultăți de dizolvare a cantităților mari de acid orto-ftalic, hidrogen-orto-ftalat de potasiu și clorură de potasiu în această soluție. Drept urmare, tăria ionică a fost variată în intervalul $0.01 - 0.035 \text{ mol kg}^{-1}$.

Prelucrarea datelor experimentale s-a realizat cu ajutorul programului Microsoft Excel, iar din analiza graficelor obținute s-au desprins următoarele concluzii:

✓ regresia liniară realizată în vederea determinării constantei pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic în solventul mixt N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$) furnizează coeficienți de corelație buni între funcția de extrapolare Ψ și tăria ionică I pentru toate cele trei temperaturi studiate 25, 35 și 45°C, verificând astfel ipoteza de liniaritate între funcția de extrapolare Ψ și tăria ionică I :

✓ ecuațiile de regresie obținute permit estimarea valorilor funcției de extrapolare Ψ pentru solventul în cauză corespunzătoare unor tării ionice I încă nestudiate experimental;

✓ pe baza ecuațiilor de regresie liniară s-au putut obține valorile constantei pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic în solventul mixt apos-organic N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$), acestea corespunzând intersecției cu ordonata a dreptei de regresie

Din valorile rezultate pentru pK_1 se poate observa că pentru solvenții neapoși, N-Metilacetamidă, creșterea temperaturii de lucru conduce la creșterea valorii constantei de primă ionizare. Utilizarea unui amestec de solvenți conduce la scăderea valorii constantei de primă ionizare odată cu creșterea temperaturii de lucru.

➤ **Cercetarea experimentală sistematică și caracterizarea operațională de noi punți de sare în vederea diminuării potențialului de contact lichid-lichid, cu evidențierea clorurii de amoniu ca „punte de sare intersolvențială” pentru determinări de rutină a pH-ului;**

S-au efectuat determinări experimentale pentru solventul neapos N-Metilacetamidă la temperatura de 303.15 K și pentru solventul mixt apos-organic N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$) la temperatura de 298.15 K utilizând diverse molalități m_2 de CA (unde $C^+ = NH_4^+, K^+, Na^+, Rb^+, Cs^+$ și $A^- = Cl^-$) variabile în intervalul 0.002 – 0.025 mol kg^{-1} și m_1 constantă, în vederea obținerii numerelor de transport.

Prelucrarea și interpretarea datelor experimentale s-a efectuat cu ajutorul programului Microsoft Excel. Rezultatele experimentale obținute pentru solventul neapos N-Metilacetamidă au fost prezentate în tabelele III.10 - III.21, respectiv în figurile III.10 – III.15, iar în cazul solventului mixt apos-organic N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$) rezultatele experimentale obținute au fost prezentate în tabelele III.22 - III.33, respectiv în figurile III.16 – III.21.

Evoluția numerelor de transport în funcție de raza fiecărui ion a fost prezentată în figura III.22 atât pentru N-Metilacetamidă cât și pentru N-Metilacetamidă + Apă. În același timp în figură s-a trasat și intervalul de echitransfer a cărui valoare este de $\pm 4 \%$.

Din figură se observă că, în situația utilizării solventului neapos N-Metilacetamidei

singurul cation pentru care numărul de transport se încadrează în intervalul de echitransfer este NH_4^+ . Pentru această situație ceilalți cationi studiați au prezentat valori ale numerelor de transport mult diferite de valoarea de echitransfer, ceea ce a dus la excluderea lor din lista compușilor ce pot fi utilizați drept punte de sare în acest solvent.

În cazul solventului mixt apos-organic N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$) numărul cationilor ale căror numere de transport se încadrează în domeniul de echitransfer a crescut. Pe lângă ionul de amoniu, condiția de echitransfer a fost îndeplinită și de ionii de potasiu și rubidiu.

Deasemenea, pentru acest solvent se observă că, odată cu creșterea razei ionului studiat crește și valoarea de transport. Determinările experimentale efectuate în cei doi solvenți au condus la concluzia că, cationul NH_4^+ este cea mai bună punte de sare.

Pentru a găsi un cation ce poate fi utilizat drept punte de sare în cazul mai multor solvenți, datelor experimentale obținute pentru situația N-Metilacetamidei și a N-Metilacetamidă + Apă le-au fost adăugate date din literatură în ce privește valoarea numerelor de transport pentru Apă, Formamidă și diverse amestecuri Glicerină + Apă și Acetonitril + Apă. Evoluția numerelor de transport ale ionilor Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ și Cs^+ în toți acești solvenți a fost redată în figura III.23 în funcție de raza ionică.

Din analiza figurii III.23 s-a evidențiat faptul că numerele de transport cationice ale clorurilor metalelor alcaline și de amoniu în solvenți micști Glicerină + Apă au prezentat o evoluție similară celor din apa pură depinzând de raza ionului studiat. Astfel, LiCl și NaCl au prezentat valori ale numerelor de transport mult diferite de 0.5 ceea ce a dus la excluderea posibilității de utilizare a lor drept punți de sare. Pentru ceilalți patru cationi studiați (K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+) cu raze ionice mai mari, numerele de transport s-au poziționat în intervalul de echitransfer 0.500 ± 0.020 . Aceste valori au demonstrat un excelent nivel de echitransfer cu o deviație maximă de 4 %, deviație ce poate fi acceptată în mod curent.

Numerele de transport cationice ale clorurilor metalelor alcaline și de amoniu în Formamidă au prezentat o evoluție asemănătoare cu cele din N-Metilacetamidă. O altă similitudine a apărut între solvenții micști N-Metilacetamidă + Apă și Acetonitril + Apă.

Cea mai importantă observație care s-a desprins în urma comparărilor realizate în figura III.23 a fost aceea că dintre toate sărurile studiate, doar *clorura de amoniu* a satisfăcut condiția de echitransfer în toți solvenții considerați.

Drept urmare, NH_4Cl a fost considerată cea mai bună punte de sare pentru realizarea determinărilor de rutină pentru pH în solvenți neapoși sau micși apoși-organici.

➤ Realizarea de determinări experimentale în vederea stabilirii standardelor pH-metrice primare și secundare în solvenți nestudiați încă, cum ar fi: solventul neapos (N-Metilacetamidă) și solvenții micști apoși-organici (N-Metilacetamidă + Apă, $w = 0.5$; Glicerină + Apă, $w = 0.2$; Glicerină + Apă, $w = 0.4$), în conformitate cu norma IUPAC în vigoare.

Determinarea standardelor pH-metrice primare a fost realizată prin așa numita „metodă primară” bazată pe măsurarea diferenței de potențial reversibile a „celulei reversibile tip Harned” având ca punct de plecare norma IUPAC în vigoare.

În cazul determinărilor efectuate pentru găsirea standardelor pH-metrice primare (pH_{PS}) în solvenți amidici: solventul neapos N-Metilacetamidă și solventul mixt apos-organic N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$), s-au utilizat soluțiile tampon prezentate împreună cu temperaturile de lucru în tabelul III.35. Pentru solventul neapos N-Metilacetamidă, determinările experimentale s-au efectuat doar într-o singură soluție tampon datorită problemelor legate de solubilitate.

Datele experimentale, pentru cei doi solvenți amidici, au fost prezentate în tabelele III.36 – III.48, iar în figurile III.24 – III.36 au fost prezentate rezultatele obținute în urma aplicării aceleiași proceduri de calcul. Valorile standardelor pH-metrice primare (pH_{PS}) au fost prezentate în ultima linie a tabelelor corespunzătoare.

Prelucrarea datelor experimentale s-a realizat cu ajutorul programului Microsoft Excel.

În urma prelucrării rezultatelor determinărilor experimentale realizate în vederea determinării standardelor primare pH_{PS} pentru tamponale primare: ftalat, fosfat echimolal și carbonat în solvenții N-Metilacetamidă și N-Metilacetamidă+Apă ($w=0.5$) s-au desprins următoarele concluzii:

✓ regresia liniară pentru situația tamponului primar ftalat atât în N-Metilacetamidă cât și în N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$) a furnizat coeficienți de corelație mai slabi decât cei obținuți pentru situația tamponalelor primare fosfat echimolal și carbonat în aceeași solvenți. Această diferență se datorează dificultății de dizolvare a KCl în ftalat + N-Metilacetamidă, respectiv ftalat + N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$);

✓ ecuațiile de regresie obținute au permis estimarea valorilor pH-ului pentru tamponale primare: ftalat, fosfat echimolal și carbonat în solvenții studiați corespunzătoare diferitor molalități m_{KCl} ;

✓ pe baza ecuațiilor de regresie liniară s-au obținut valorile standardelor pH-metrice primare pH_{PS} pentru tamponalele primare: ftalat, fosfat echimolal și carbonat în solventul neapós N-Metilacetamidă precum și în solventul mixt apos-organic N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$), acestea au corespuns intersecției cu ordonata a dreptei de regresie.

Determinările efectuate pentru găsirea standardelor pH-metrice primare (pH_{PS}) în solvenți micști apoși-organici Glicerină + Apă ($w=0.2$) și Glicerină + Apă ($w=0.4$), au fost realizate utilizând aceeași procedură de determinare, folosindu-se soluțiile tampon la temperaturile de lucru prezentate în tabelul III.49. Datele experimentale, pentru solvenții în cauză, au fost prezentate în tabelele III.50 – III.67, iar în figurile III.37 – III.54 au fost prezentate rezultatele obținute în urma aplicării procedurii. Valorile standardelor pH-metrice primare (pH_{PS}) fiind prezentate în ultima linie a tabelelor corespunzătoare.

Din analiza graficelor obținute s-au constată următoarele:

✓ regresia liniară pentru situația tamponului primar fosfat echimolal în Glicerină + Apă ($w = 0.2$) a furnizat coeficienți de corelație foarte mici. Aceste valori s-au datorat dificultății de dizolvare a KCl în fosfat echimolal + Glicerină + Apă ($w = 0.2$). În contrast, aceste probleme nu au apărut pentru cazul solventului Glicerină + Apă ($w = 0.4$), pentru această situație coeficienții de regresie fiind foarte buni;

✓ regresia liniară pentru situația tamponului primar carbonat în amestecurile Glicerină + Apă ($w = 0.2$) și Glicerină + Apă ($w = 0.4$) a furnizat coeficienți de corelație foarte buni;

✓ ecuațiile de regresie obținute au permis deasemenea estimarea valorilor pH-ului pentru tamponalele primare: fosfat echimolal și carbonat în Glicerină + Apă ($w = 0.2$) și Glicerină + Apă ($w = 0.4$) corespunzătoare diferitor molalități m_{KCl} încă nestudiate;

✓ pe baza ecuațiilor de regresie liniară s-au obținut valorile standardelor pH-metrice primare pH_{PS} pentru tamponalele primare: fosfat echimolal și carbonat în Glicerină + Apă ($w = 0.2$) și Glicerină + Apă ($w = 0.4$), acestea au corespuns intersecției cu ordonata a dreptei de regresie (adică coeficientul liber al ecuațiilor de regresie obținute);

Determinarea standardelor pH-metrice secundare (pH_{SS}) s-a realizat după norma IUPAC în vigoare bazându-se pe măsurarea diferenței de potențial reversibile a „celulei ireversibile” tip Baucke, în care valoarea standardului secundar s-a obținut prin confruntarea directă cu un standard primar apropiat. Soluțiile tampon utilizate au fost prezentate în partea a II-a a tezei.

Valorile diferențelor de potențial reversibile ale „celulei ireversibile” tip Baucke, au fost prezentate în tabelul III.69 pentru N-Metilacetamidă, în tabelul III.70 pentru Glicerină + Apă ($w=0.2$) și în tabelul III.71 pentru Glicerină + Apă ($w=0.4$).

Totalitatea standelor pH-metrice secundare (pH_{SS}) determinate în solvenții studiați s-au centralizat în tabelul III.72.

➤ **Verificarea experimentală a congruenței nerstiene a tuturor standardelor primare și secundare determinate în N-Metilacetamidă, N-Metilacetamidă + Apă și Glicerină + Apă, pe un domeniu vast de temperaturi și folosind diferite soluții tampon.**

Pentru verificarea veridicității și adecvănței standardelor determinate experimental, datelor experimentale au fost prelucrate și interpretate utilizând programul Microsoft Excel.

Procedura practică de validare a standardelor s-a realizat prin reprezentarea grafică a diferențelor de potențial reversibile E_H ale celulei (III.21) în funcție de pH pentru cele șase soluții tampon și prin trasarea dreptei de regresie liniară. Rezultatele obținute au fost prezentate în tabelele III.73 – III.78 și în figurile III.55 – III.57 pentru N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$), respectiv în tabelele III.79 – III.96 și în figurile III.58- III.66 pentru Glicerină + Apă ($w=0.2$) și Glicerină + Apă ($w=0.4$).

După prelucrarea și interpretarea datelor experimentale s-au obținut rezultate foarte bune ceea ce a demonstrat că experimentele efectuate pentru determinarea standardelor pH-metrice primare și secundare au fost realizate cu profesionalism.

Din analiza graficelor s-a putut observa că valorile erorilor relative obținute demonstrează o bună concordanță între valoarea teoretică și cea experimentală a coeficientului k din ecuația Nernst, obținând un coeficient de corelație aproape de 1, validând astfel valorile standardelor pH-metrice primare și secundare obținute.

Valorile teoretice și experimentale ale coeficientului k , coeficientul de corelație R^2 precum și valoarea erorii relative e au fost prezentate distinct.

➤ **Elaborarea unor modele statistice pentru determinarea diferențelor de potențial reversibile standard E^0 și pentru determinarea constantelor pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic în solvenții studiați.**

Datorită faptului că determinările diferențelor de potențial reversibile standard E^0 sunt laborioase și costisitoare, s-a încercat și realizat elaborarea unui model matematic statistic care să permită estimarea valorilor E^0 fără a necesita determinări experimentale.

Pentru corelarea valorilor funcției de extrapolare Φ (V) cu molalitatea m_{HCl} (mol kg^{-1}) și cu temperatura de lucru T ($^{\circ}\text{K}$) a celulei studiate, a fost gândită o relație polinomială de gradul 1 cu două variabile independente. Datele experimentale, pentru N-metilacetamidă + Apă ($w=0.5$), au fost prelucrate cu ajutorul limbajului de programare MATLAB, iar pe baza modelului matematic statistic obținut s-a realizat reprezentarea grafică corespunzătoare prezentată în figura III.67.

Pentru studiul corectitudinii modelului s-au calculat:

- ✓ deviația standard - σ ,
- ✓ indicatorul preciziei modelului - R^2
- ✓ coeficientul de corelație - R .

Modelul statistic obținut a fost prezentat în tabelul III.97, valorile indicatorilor de adecvanță fiind prezentate în tabelul III.98. Aceste valori indică o bună corelare între datele experimentale și modelul matematic statistic determinat.

Ecuția modelului matematic găsită va permite estimarea valorilor funcției de extrapolare Φ ale celulei $\text{Pt}|\text{H}_2$ (1 atm)| HCl (m) în N-Metilacetamidă + Apă | AgCl || Ag | Pt pe întreg domeniul de molalități m_{HCl} și pentru diferite valori ale temperaturii de lucru.

În același timp, valoarea funcție Φ pentru molalitatea $m_{\text{HCl}} = 0$ reprezintă valoarea diferenței de potențial reversibile standard E° pentru situația studiată. Această posibilitate de calcul a diferenței de potențial reversibile standard fără a fi necesară efectuarea de determinări experimentale pot conduce la reducerea timpului de lucru și la simplificarea metodei de calcul a standardelor pH-metrice primare pH_{Ps} .

Aplicând aceeași metodologie s-a generat și un model matematic statistic ce permite calculul funcției Ψ și determinarea constantei pK_1 corespunzătoare primei ionizări a acidului orto-ftalic în solventul mixt apos-organic N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$). Suprafața generată în urma aplicării modelului matematic statistic fiind cea prezentată în figura III.68. Ecuția modelului matematic statistic astfel obținut se regăsește în tabelul III.99, valorile indicatorilor de adecvanță ai modelului matematic fiind prezentate în tabelul III.100. Aceste valori indică o bună corelare între datele experimentale și modelul statistic determinat.

➤ **Elaborarea de scheme de modele predictive pentru estimarea standardelor pH-metrice: modele statistice „individuale” și modele statistice „pe clase de compuși” pentru determinarea pH-ului.**

Modelele statistice elaborate în acest studiu pot fi grupate în două clase:

✓ Modele statistice „individuale” care să permită estimarea pH-ului într-un anumit solvent. Aceste modele au fost obținute prin realizarea de analize multiregresionale pentru fiecare solvent în parte (fie neapos, fie mixt) în funcție de molalitatea punții de sare KCl și de temperatură:

✓ Modele statistice „pe clase de solvenți” care să permit estimarea pH-ului standard primar pentru o anumită clasă de solvenți, fiind obținute prin realizarea de analize multiregresionale pentru toți solvenții din clasa respectivă, la toate compozițiile molale și toate temperaturile de lucru.

Elaborarea modelelor matematice statistice „individuale” având la bază determinările experimentale pentru calculul pH-ului, a fost realizată prin obținerea unei expresii matematice care să permită estimarea acestuia în funcție de temperatură și de molalitatea KCl, pentru fiecare soluție tampon în parte. Valorile pH-ului pentru $m_{KCl} = 0$, au fost calculate cu ajutorul ecuațiilor modelelor statistice elaborate obținându-se valoarea pH-ului standard primar pH_{PS} în solventul studiat. Totodată, în prealabil, s-au efectuat și studii de evoluție a standardelor primare în funcție de temperatură pentru fiecare soluție tampon utilizată în N-Metilacetamidă și N-Metilacetamidă + Apă ($w=0.5$ dependențele obținute fiind prezentate în figurile III.69, III.72.

Modelele matematice obținute în vederea estimării pH-ului în funcție de temperatura de lucru și de molalitatea punții de sare m_{KCl} pentru cazul soluțiilor tampon și a solvenților studiați sunt prezentate în tabelul III.117.

O primă analiză a acestui tabel a scos în evidență existența a două tipuri de modele statistice, ceea ce demonstrează o evoluție diferită a pH-ului în solvenții și soluțiile tampon studiate. Astfel, pentru cazul soluției tampon ftalat și a solventului neapos N-Metilacetamidă, respectiv soluției tampon ftalat și a solventului mixt N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$), dependența între temperatura de lucru – molalitatea punții de sare și pH a fost aproximată printr-o ecuație polinomială de ordinul 2.

În ceea ce privește cazul solvenului mixt N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$) în fosfat echimolal și carbonat, evoluția pH-ului în funcție de temperatura de lucru și molalitatea punții de sare a fost descrisă printr-o dependență liniară.

Analiza pH-ului pentru soluțiile tampon fosfat echimolal și carbonat în solvenții micști Glicerină + Apă ($w = 0.2$) și Glicerină + Apă ($w = 0.4$) conduce la ideea existenței unei dependențe polinomiale de ordinul 2 între pH și temperatura de lucru, respectiv molalitatea KCl.

Pentru toate situațiile studiate, coeficienții modelelor au fost determinați pe baza seturilor de date experimentale obținute și utilizând metoda regresiei liniare.

Calculul indicatorilor de adecvanță ai modelelor matematice obținute au furnizat valori excepționale, ceea ce demonstrează o bună corelare a valorilor determinate experimental cu cele calculate pe baza ecuațiilor modelelor matematice. De altfel, această corelare poate fi observată și vizual prin studiul figurilor III.70, III.71, III.72, III.73, III.74, III.75, III.79 și III.80. Ecuațiile modelelor matematice statistice astfel obținute vor permite estimarea pH-ului în funcție de temperatura de lucru și de molalitatea punții de sare m_{KCl} pentru cazul soluțiile tampon: ftalat, fosfat echimolal, carbonat în solvenți ca: N-Metilacetamidă, N-Metilacetamidă + Apă ($w = 0.5$), Glicerină + Apă ($w = 0.2$) și Glicerină + Apă ($w = 0.4$).

S-a gândit și elaborat și un model matematic „pe clase de solvenți” care să permită o estimare cât mai precisă a pH_{PS} . În acest sens s-au utilizat date din literatură pentru diferiți solvenți alcoolici în soluție tampon ftalat acid de potasiu. Ecuația modelului matematic obținută a fost prezentată în relația III.41. Regresia multiparametrică s-a realizat cu ajutorul limbajului de programare MATLAB, valorile coeficienților fiind prezentate în tabelul III.118.

Verificarea modelului obținut s-a realizat prin compararea seturile de date experimentale cu cele obținute în urma aplicării modelului și calculul indicatorilor de adecvanță.

Indicatorii de adecvanță ai modelului matematic pentru determinarea pH_{PS} pentru clasa de solvenți alcoolici se regăsesc în tabelul III.119. Valorile obținute demonstrează o bună concordanță a valorilor generate pe baza modelului matematic cu datele experimentale ceea ce a permis validarea acestuia.

Ecuația modelului matematic astfel obținută se recomandă pentru estimarea valorilor pH_{PS} în amestecuri apoase – organice în absența deteminărilor experimentale, ecuația predictivă fiind valabilă în domeniul de temperatură $263.15 \div 313.15$ K.

Trebuie subliniat faptul că, elaborarea și utilizarea modelelor matematice având la bază principiile teoriei sistemelor, a condus la o abordare sistemică a problemelor legate de pH-metrie. Acest lucru, reprezintă o realizare deosebită deoarece nu s-a efectuat numai o abordare brută a problemei standardizării pH-metrice, ci s-a încercat o abordare evoluată prin utilizarea modalităților matematice de caracterizare.

ANEXE

ANEXA 1
LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE ȘI COMUNICATE

LISTA ARTICOLELOR PUBLICATE ÎN REVISTE DE SPECIALITATE DIN ȚARĂ ȘI DIN STRĂINĂTATE

1. D. Perju, M. Suta, **D.Dumitrel**, C.Tanasie, "*The use of analogue-digital systems for measuring the specific parameters of pH control systems*", 4th International Conference of PhD Students, University of Miskolc, 11-17 August 2003, Engineering Sciences 1, ISBN 963 661 591, p.359-364 (2003)
2. G.A. Brusturean, D. Perju, J. Carré, **D.Dumitrel**, "*The experimental determination of the hydrodynamic model of a pilot reactor for the study of the soil vapour extraction*", Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timisoara, 49(63), ISSN 1224-6018, p.144-147 (2004)
3. M. Glevitzky, G.A. Brusturean, **D.Dumitrel**, D. Perju, "*Aspects concerning the mathematical statistical modelling of CO₂ variation in soft drinks stored in polyethylene terephthalate bottles*", Analele Universității Eftimie Murgu din Reșița, anul XII, nr.1, ISSN 1453-7394, p.138-144 (2005)
4. **D.Dumitrel**, L. Falciola, P.R. Mussini, T. Mussini, "*Implementing in nonaqueous solvents the newly IUPAC-endorsed scheme for the primary and secondary pH standardizations*", MicroCAD 2005 International Scientific Conference, University of Miskolc, 10-11 March 2005, Section Environmental technologies and waste processing, ISBN 963 611 647 7, p.19-24 (2005).
5. G.A.Brusturean, D.Perju, J.Carre, D.Silaghi-Perju, **D.Dumitrel**, "*Modelarea statistică a influenței timpului de staționare al poluanților în sol asupra procesului de depoluare prin ventilare a unui sol poluat cu compuși organici volatili*", Revista de Chimie, 57(3), ISSN 0034-7752, p. 312-317 (2006) .
6. L. Falciola, P.R. Mussini, T. Mussini, A. Fierro, **D. Dumitrel**, "*Acid-Base Equilibria and Implementation of the Primary and Secondary Standardizations for pH Measurements in (Glycerol+Water) Mixed Solvents, with Characterization of Appropriate Salt Bridges*", Analytica Chimica Acta, în curs de publicare.
7. L. Falciola, M. Liotto, P.R. Mussini, T. Mussini, **D.Dumitrel**, "*Implementation of the pH standardization in N-Methylformamide, N-Methylacetamide, and their 0.50 mass fractions in admixture with water, with characterization of appropriate salt bridges*", Journal of Solution Chemistry, în curs de publicare.

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE COMUNICATE ÎN CADRUL UNOR MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE NAȚIONALE ȘI INTERNAȚIONALE

1. *D. Perju, M. Suta, **D. Dumitrel**, C. Tanasie*
"The use of analogue-digital systems for measuring the specific parameters of pH control systems", 4th International Conference of PhD Students, University of Miskolc, 11-17 August 2003, Engineering Sciences 1.
2. *L. Falciola, P.R. Mussini, T. Mussini, **D. Dumitrel***
"Implementing in nonaqueous solvents the newly IUPAC-endorsed scheme for primary pH standardization", 55th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Thessaloniki, Greece, 19-24 September 2004.
3. ***D. Dumitrel**, L. Falciola, P.R. Mussini, T. Mussini*
"Implementing in nonaqueous solvents the newly IUPAC - endorsed scheme for the primary and secondary ph standardizations", MicroCAD 2005 International Scientific Conference, University of Miskolc, 10-11 March 2005.
4. *M. Glevitzky, G.A. Brusturean, **D. Dumitrel**, D. Perju*
"Aspects concentrning the mathematical statistical modelling of CO2 variation in soft drinks stored in polyethylene terephthalate bottles" Works of the 7th International Symposium " Young People And Multidisciplinary Research", Reșița, 22-23 September 2005.
5. *G.A. Brusturean, T. Todinca, D. Perju, J. Carré, **D. Dumitrel***
"Mathematical modelling of soil venting depollution process", 10th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, Barcelona, Spain, 15-18 November 2005.

ANEXA 2
REZULTATELE EXPERIMENTALE PENTRU DETERMINAREA
DIFERENȚELOR DE POTENȚIAL REVERSIBILE STANDARD E°
ÎN N-METILACETAMIDĂ + APĂ w = 0.5

T (°C)	T (K)	k	P _{vap}	ε	d	A	B	a ₀
35	308.15	0.06114393	21	82.52	0.9966	0.44930	31483382.18	4.56E-08

kg soluz. HCl	mol	kg NMeAC	kg H ₂ O	molalitate	F _{cutit}	P _{atm}	h _{in}	h _{out}	p(H ₂)	E _{scurectat}	Φ	E	Φ
0.01001	0.0051	0.50005	0.4903	0.0051	0.53382	749.34	65	40	742.19	0.53412	0.25910	0.53461	0.25910
0.01001	0.0051	0.50005	0.4903	0.0051	0.53469	749.34	65	40	742.19	0.53499	0.25997		0.25997
0.01001	0.0051	0.50005	0.4903	0.0051	0.53403	749.34	59	38	741.87	0.53434	0.25932		0.25932
0.01001	0.0051	0.50005	0.4903	0.0051	0.53467	749.34	59	38	741.87	0.53498	0.25996		0.25996
0.014	0.0071	0.50005	0.48655	0.0071	0.51727	743.75	63	37	736.32	0.51768	0.25933	0.51761	0.25933
0.014	0.0071	0.50005	0.48655	0.0071	0.51735	743.75	63	37	736.32	0.51776	0.25941		0.25941
0.014	0.0071	0.50005	0.48655	0.0071	0.51707	743.75	65	36	736.31	0.51748	0.25913		0.25913
0.014	0.0071	0.50005	0.48655	0.0071	0.51711	743.75	65	36	736.31	0.51752	0.25917		0.25917
0.05901	0.0298	0.50011	0.44244	0.0298	0.44346	745.68	60	36	738.09	0.44384	0.25604	0.44388	0.25604
0.05901	0.0298	0.50011	0.44244	0.0298	0.44343	745.68	60	36	738.09	0.44381	0.25601		0.25601
0.05901	0.0298	0.50011	0.44244	0.0298	0.44354	745.68	63	38	738.33	0.44391	0.25611		0.25611
0.05901	0.0298	0.50011	0.44244	0.0298	0.44358	745.68	63	38	738.33	0.44395	0.25615		0.25615
0.09921	0.0502	0.50001	0.40333	0.0501	0.41699	733.84	66	40	726.72	0.41757	0.25477	0.41754	0.25477
0.09921	0.0502	0.50001	0.40333	0.0501	0.41688	733.84	66	40	726.72	0.41746	0.25466		0.25466
0.09921	0.0502	0.50001	0.40333	0.0501	0.41689	733.84	65	39	726.62	0.41747	0.25467		0.25467
0.09921	0.0502	0.50001	0.40333	0.0501	0.41709	733.84	65	39	726.62	0.41767	0.25487		0.25487
0.1393	0.0704	0.50000	0.36417	0.0704	0.39900	746.34	62	37	738.88	0.39936	0.25275	0.39924	0.25275
0.1393	0.0704	0.50000	0.36417	0.0704	0.39875	746.34	62	37	738.88	0.39911	0.25250		0.25250
0.1393	0.0704	0.50000	0.36417	0.0704	0.39899	746.34	65	38	739.05	0.39935	0.25274		0.25274
0.1393	0.0704	0.50000	0.36417	0.0704	0.39876	746.34	65	38	739.05	0.39912	0.25251		0.25251
0.16834	0.0851	0.49983	0.33514	0.0851	0.38869	737.80	63	38	730.45	0.38920	0.25161	0.38932	0.25161
0.16834	0.0851	0.49983	0.33514	0.0851	0.38873	737.80	63	38	730.45	0.38924	0.25165		0.25165
0.16834	0.0851	0.49983	0.33514	0.0851	0.38887	737.80	62	39	730.49	0.38938	0.25179		0.25179
0.16834	0.0851	0.49983	0.33514	0.0851	0.38895	737.80	62	39	730.49	0.38946	0.25187		0.25187
0.19815	0.1002	0.50000	0.30605	0.1001	0.38152	750.30	59	38	742.83	0.38181	0.25191	0.38196	0.25191
0.19815	0.1002	0.50000	0.30605	0.1001	0.38164	750.30	59	38	742.83	0.38193	0.25203		0.25203
0.19815	0.1002	0.50000	0.30605	0.1001	0.3817	750.30	62	38	742.92	0.38199	0.25209		0.25209
0.19815	0.1002	0.50000	0.30605	0.1001	0.38179	750.30	62	38	742.92	0.38208	0.25218		0.25218

T (°C)	T (K)	k	P _{vap}	ε	d	A	B	a _h
45	318.15	0.06312815	36	78.44	0.9933	0.46137	31727590.90	4.56E-08

kg soluz. HCl	mol	kg NMeAC	kg H2O	molalitate	E _{crit}	P _{atm}	h _{in}	h _{out}	P(H2)	F _{correc}	Φ	E	Φ
0.01001	0.0051	0.50005	0.4903	0.00506	0.53589	758.34	62	40	751.10	0.53604	0.26102	0.53624	0.26122
0.01001	0.0051	0.50005	0.4903	0.00506	0.53649	758.34	62	40	751.10	0.53664	0.26162		
0.01001	0.0051	0.50005	0.4903	0.00506	0.53554	758.34	63	39	751.06	0.53569	0.26067		
0.01001	0.0051	0.50005	0.4903	0.00506	0.53645	758.34	63	39	751.06	0.53660	0.26158		
0.01400	0.0071	0.50005	0.48655	0.00708	0.51820	743.72	63	38	736.37	0.51861	0.26026	0.51861	0.26026
0.01400	0.0071	0.50005	0.48655	0.00708	0.51813	743.72	63	38	736.37	0.51854	0.26019		
0.01400	0.0071	0.50005	0.48655	0.00708	0.51828	743.72	62	39	736.41	0.51869	0.26034		
0.01400	0.0071	0.50005	0.48655	0.00708	0.51821	743.72	62	39	736.41	0.51862	0.26027		
0.05901	0.0298	0.50011	0.44244	0.02982	0.44237	746.76	59	39	739.36	0.44272	0.25493	0.44283	0.25503
0.05901	0.0298	0.50011	0.44244	0.02982	0.44230	746.76	59	39	739.36	0.44265	0.25486		
0.05901	0.0298	0.50011	0.44244	0.02982	0.44268	746.76	63	35	739.19	0.44304	0.25524		
0.05901	0.0298	0.50011	0.44244	0.02982	0.44256	746.76	63	35	739.19	0.44292	0.25512		
0.09921	0.0502	0.50001	0.40333	0.05012	0.41375	733.74	60	37	726.23	0.41433	0.25154	0.41459	0.25180
0.09921	0.0502	0.50001	0.40333	0.05012	0.41402	733.74	60	37	726.23	0.41460	0.25181		
0.09921	0.0502	0.50001	0.40333	0.05012	0.41399	733.74	64	38	726.42	0.41457	0.25178		
0.09921	0.0502	0.50001	0.40333	0.05012	0.41427	733.74	64	38	726.42	0.41485	0.25206		
0.13930	0.0704	0.50000	0.36417	0.07036	0.39666	746.42	62	37	738.96	0.39702	0.25041	0.39700	0.25039
0.13930	0.0704	0.50000	0.36417	0.07036	0.39630	746.42	62	37	738.96	0.39666	0.25005		
0.13930	0.0704	0.50000	0.36417	0.07036	0.39698	746.42	61	38	739.01	0.39734	0.25073		
0.13930	0.0704	0.50000	0.36417	0.07036	0.39663	746.42	61	38	739.01	0.39699	0.25038		
0.16834	0.0851	0.49983	0.33514	0.08508	0.38635	736.80	63	37	729.37	0.38688	0.24929	0.38707	0.24948
0.16834	0.0851	0.49983	0.33514	0.08508	0.38643	736.80	63	37	729.37	0.38696	0.24937		
0.16834	0.0851	0.49983	0.33514	0.08508	0.38663	736.76	65	37	729.39	0.38716	0.24957		
0.16834	0.0851	0.49983	0.33514	0.08508	0.38674	736.76	65	37	729.39	0.38727	0.24968		
0.19815	0.1002	0.50000	0.30605	0.10012	0.37849	749.34	61	39	742.00	0.37880	0.24890	0.37887	0.24897
0.19815	0.1002	0.50000	0.30605	0.10012	0.37847	749.34	61	39	742.00	0.37878	0.24888		
0.19815	0.1002	0.50000	0.30605	0.10012	0.37862	749.34	62	37	741.88	0.37893	0.24903		
0.19815	0.1002	0.50000	0.30605	0.10012	0.37868	749.34	62	37	741.88	0.37899	0.24909		

ANEXA 3
REZULTATELE EXPERIMENTALE PENTRU DETERMINAREA
CONSTANTEI DE PRIMĂ IONIZARE pK_1
ÎN N-METILACETAMIDĂ + APĂ $w = 0.5$

ANEXE

pK acid fralic în soluție de 50% (w=0.5) N-Metilacetamidă + Apă

PM(H ₂ Ph)	166.14	kg/mol
PM(KHPh)	204.44	kg/mol
PM(KCl)	74.551	kg/mol

T (°C)	E ⁰	a ₀
25	0.25817	4.56E-08
35	0.26015	4.00E-08
45	0.26111	4.00E-08

R =	8.314510	J mol ⁻¹ K ⁻¹
F =	96485.31	C mol ⁻¹

T (°C)	T (K)	k	P _{van}	ε	d	A	B	a ₀ B
25	298.15	0.0592	12	86.6	0.9998	0.4398356	31294056	1.43E+00

m(H ₂ Ph)	m(KHPh)	m(KCl)	E _{critic}	P _{atm}	h _{in}	h _{out}	p(H ₂)	E _{correctat}	m _{H in}	I	log(Y)	m _{H out}	delta	Ψ
0.0150003	0.01500073	0.014998659	0.54315	752.51	57	37	744.91	0.543408	0.0013390	0.0313384	-0.06216	0.0013390012	-2.33E-10	2.920
0.0150003	0.01500073	0.014998659	0.54295	752.51	57	37	744.91	0.543208	0.0013495	0.0313489	-0.06217	0.0013495168	-2.38E-10	2.916
0.0150003	0.01500073	0.014998659	0.54313	752.42	61	38	745.01	0.543386	0.0013401	0.0313395	-0.06216	0.0013401405	-2.33E-10	2.919
0.0150003	0.01500073	0.014998659	0.54296	752.42	61	38	745.01	0.543216	0.0013491	0.0313485	-0.06217	0.0013490811	-2.38E-10	2.916
0.0050001	0.00500024	0.004999553	0.57103	756.34	65	49	749.85	0.571203	0.0012324	0.0112322	-0.04049	0.0012323527	-2.98E-10	2.772
0.0050001	0.00500024	0.004999553	0.57073	756.34	65	49	749.85	0.570903	0.0012470	0.0112468	-0.04051	0.0012469578	-3.09E-10	2.764
0.0050001	0.00500024	0.004999553	0.57092	756.34	64	51	749.97	0.571091	0.0012378	0.0112376	-0.04050	0.0012377857	-3.02E-10	2.769
0.0050001	0.00500024	0.004999553	0.57083	756.34	64	51	749.97	0.571001	0.0012422	0.0112420	-0.04051	0.0012421685	-3.05E-10	2.766
0.00800016	0.00800039	0.007999285	0.55883	758.21	66	45	751.46	0.558975	0.0012874	0.0172871	-0.04869	0.0012873789	-2.83E-10	2.847
0.00800016	0.00800039	0.007999285	0.55819	758.21	66	45	751.46	0.558335	0.0013201	0.0173198	-0.04873	0.0013200856	-3.05E-10	2.832
0.00800016	0.00800039	0.007999285	0.55874	758.17	64	44	751.29	0.558888	0.0012918	0.0172915	-0.04870	0.0012917793	-2.86E-10	2.845
0.00800016	0.00800039	0.007999285	0.55835	758.17	64	44	751.29	0.558498	0.0013117	0.0173114	-0.04872	0.0013116798	-2.99E-10	2.836
0.01200024	0.01200059	0.011998927	0.54675	757.25	54	42	749.93	0.546921	0.001426	0.0254259	-0.05713	0.0014264107	-3.17E-10	2.856
0.01200024	0.01200059	0.011998927	0.54634	757.25	54	42	749.93	0.546511	0.001449	0.0254490	-0.05715	0.0014494967	-3.33E-10	2.848
0.01200024	0.01200059	0.011998927	0.54692	757.00	52	43	749.69	0.547095	0.001417	0.0254162	-0.05712	0.0014167236	-3.11E-10	2.860
0.01200024	0.01200059	0.011998927	0.54663	757.00	52	43	749.69	0.546805	0.001433	0.0254324	-0.05714	0.0014329028	-3.21E-10	2.854

ANEXE

T (°C)	T (K)	k	P _{vap}	ε	d	A	B	a ₀ B
35	308.15	0.061143926	21	82.52	0.9966	0.4493050	31483382	1.26E+00

m(H ₂ Ph)	m(KHPH)	m(KCl)	E _{crit}	p _{atm}	h _{in}	h _{out}	p(H ₂)	E _{correct}	m _{H in}	I	log(Y)	m _{H out}	delta	Ψ
0.0150003	0.01500073	0.014998659	0.54266	752.38	55	36	735.64	0.543092	0.0021276	0.0321270	-0.06570	0.002127585	7.75E-10	2.679
0.0150003	0.01500073	0.014998659	0.54256	752.38	55	36	735.64	0.542992	0.0021357	0.0321351	-0.06571	0.002135679	7.84E-10	2.677
0.0150003	0.01500073	0.014998659	0.54289	752.38	60	38	735.94	0.543317	0.0021095	0.0321089	-0.06569	0.002109512	7.56E-10	2.684
0.0150003	0.01500073	0.014998659	0.54275	752.38	60	38	735.94	0.543177	0.0021208	0.0321201	-0.06570	0.002120754	7.68E-10	2.681
0.0050001	0.00500024	0.004999553	0.57364	756.26	63	49	740.72	0.573981	0.0017959	0.0117957	-0.04293	0.001795869	-2.75E-10	2.505
0.0050001	0.00500024	0.004999553	0.57304	756.26	63	49	740.72	0.573381	0.0018375	0.0118373	-0.04299	0.001837471	1.82E-10	2.487
0.0050001	0.00500024	0.004999553	0.57373	756.26	62	50	740.76	0.574070	0.0017898	0.0117896	-0.04292	0.001789765	1.17E-10	2.508
0.0050001	0.00500024	0.004999553	0.57321	756.26	62	50	740.76	0.573550	0.0018256	0.0118254	-0.04297	0.001825641	-1.56E-10	2.492
0.00800016	0.00800039	0.007999285	0.55920	758.34	60	43	742.27	0.559513	0.0020141	0.0180138	-0.05158	0.002014135	4.61E-10	2.576
0.00800016	0.00800039	0.007999285	0.55906	758.34	60	43	742.27	0.559373	0.0020249	0.0180246	-0.05160	0.002024905	3.71E-10	2.572
0.00800016	0.00800039	0.007999285	0.55918	758.34	63	44	742.43	0.559491	0.0020159	0.0180156	-0.05159	0.002015893	-3.68E-10	2.575
0.00800016	0.00800039	0.007999285	0.55911	758.34	63	44	742.43	0.559421	0.0020213	0.0180210	-0.05159	0.002021275	1.66E-10	2.573
0.01200024	0.01200059	0.011998927	0.54754	756.91	53	41	740.48	0.547885	0.0021665	0.0261660	-0.06038	0.002166517	-1.05E-10	2.626
0.01200024	0.01200059	0.011998927	0.54732	756.91	53	41	740.48	0.547665	0.0021847	0.0261842	-0.06040	0.002184716	1.95E-10	2.621
0.01200024	0.01200059	0.011998927	0.54755	756.91	51	44	740.65	0.547893	0.0021659	0.0261654	-0.06038	0.002165932	1.24E-10	2.627
0.01200024	0.01200059	0.011998927	0.54721	756.91	51	44	740.65	0.547553	0.0021941	0.0261936	-0.06041	0.002194116	-4.07E-10	2.619

ANEXE

T (°C)	T (K)	k	P _{vap}	ε	d	A	B	a ₀ B
45	318.15	0.063128153	36	78.44	0.9933	0.4613694	31727591	1.27E+00

m(H ₂ Ph)	m(KHPh)	m(KCl)	E _{crit}	P _{atm}	h _{in}	h _{out}	p(H ₂)	E _{correct}	m _{H in}	I	log(γ)	m _{H out}	delta	Ψ
0.0150003	0.01500073	0.014998659	0.54216	752.30	59	35	720.61	0.542890	0.0031385	0.0331379	-0.06823	0.003138513	2.96.E-10	2.455
0.0150003	0.01500073	0.014998659	0.54190	752.30	59	35	720.61	0.542630	0.0031688	0.0331682	-0.06825	0.003168788	-1.14.E-10	2.449
0.0150003	0.01500073	0.014998659	0.54220	752.30	61	36	720.74	0.542927	0.0031342	0.0331336	-0.06822	0.003134173	-2.20.E-10	2.456
0.0150003	0.01500073	0.014998659	0.54196	752.30	61	36	720.74	0.542687	0.0031621	0.0331615	-0.06824	0.003162069	2.01.E-10	2.451
0.0050001	0.00500024	0.004999553	0.57517	756.30	62	47	725.58	0.575805	0.0025497	0.0125495	-0.04525	0.002549679	3.46.E-10	2.195
0.0050001	0.00500024	0.004999553	0.57513	756.30	62	47	725.58	0.575765	0.0025535	0.0125533	-0.04526	0.002553472	4.18.E-10	2.194
0.0050001	0.00500024	0.004999553	0.57521	756.22	61	45	725.32	0.575850	0.0025454	0.0125452	-0.04524	0.002545434	1.31.E-10	2.197
0.0050001	0.00500024	0.004999553	0.57518	756.22	61	45	725.32	0.575820	0.0025483	0.0125481	-0.04525	0.002548273	1.83.E-10	2.196
0.00800016	0.00800039	0.007999285	0.56095	757.00	63	42	725.94	0.561579	0.0027859	0.0187855	-0.05387	0.002785858	3.79.E-10	2.347
0.00800016	0.00800039	0.007999285	0.56076	757.00	63	42	725.94	0.561389	0.0028055	0.0188052	-0.05389	0.002805542	4.76.E-10	2.342
0.00800016	0.00800039	0.007999285	0.56094	756.95	65	44	726.10	0.561566	0.0027872	0.0187869	-0.05387	0.002787195	-1.44.E-10	2.347
0.00800016	0.00800039	0.007999285	0.56080	756.95	65	44	726.10	0.561426	0.0028017	0.0188014	-0.05389	0.002801692	3.35.E-10	2.343
0.01200024	0.01200059	0.011998927	0.54732	755.96	49	40	724.34	0.547979	0.003180	0.0271791	-0.06290	0.003179580	2.35.E-10	2.388
0.01200024	0.01200059	0.011998927	0.54699	755.96	49	40	724.34	0.547649	0.003219	0.0272182	-0.06294	0.003218637	-2.55.E-10	2.379
0.01200024	0.01200059	0.011998927	0.54746	755.96	48	40	724.31	0.548119	0.003163	0.0271626	-0.06289	0.003163091	1.66.E-10	2.391
0.01200024	0.01200059	0.011998927	0.54708	755.96	48	40	724.31	0.547739	0.003208	0.0272074	-0.06293	0.003207871	4.42.E-10	2.382

ANEXA 4

REZULTATELE EXPERIMENTALE PENTRU DETERMINAREA

STANDARDELOR pH-METRICE PRIMARE (pH_{PS}) PENTRU

N-METILACETAMIDĂ + APĂ $w = 0.5$ ÎN SOLUȚIE TAMPON FTALAT

