



POLITECHNIKA KRAKOWSKA
im. Tadeusza Kościuszki
WYDZIAŁ INŻYNIERII I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

ZAKŁAD CHEMII ANALITYCZNEJ

PRACA DOKTORSKA

Mgr Marcin Toporek

**ZASTOSOWANIE METOD CHEMOMETRYCZNYCH
DO BADANIA UKŁADÓW ELEKTROLITYCZNYCH**

**Promotor:
dr hab. Tadeusz Michałowski**

KRAKÓW 2013



*Pragnę wyrazić wdzięczność Wszystkim,
których życzliwość i wsparcie
pomogły w powstaniu tej pracy.
Szczególnie gorące podziękowania składam
Promotorowi dr hab. Tadeuszowi Michałowskiemu
za opiekę, cenne rady i wskazówki,
nieocenioną pomoc i cenne dyskusje.
Dziękuję również wszystkim
Pracownikom Zakładu Chemii Analitycznej
Politechniki Krakowskiej*

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE ABSTRACT	5
SPIS SYMBOLI I OZNACZEŃ	7
1. WSTĘP	9
2. PRZEDMIOT I CEL PRACY	19
3. MODELOWANIE MATEMATYCZNE	20
3.1. Pojęcie modelu	20
3.2. Istota modelowania matematycznego	21
3.3. Etapy modelowania matematycznego	23
3.4. Budowa modeli matematycznych na podstawie praw zachowania	24
4. RÓWNOWAGI W ROZTWORACH WODNYCH	25
4.1. Wprowadzenie	25
4.2. Parametry fizykochemiczne w układach równowagowych	25
5. MIARECZKOWANIE POTENCJOMETRYCZNE	29
5.1. Krzywe miareczkowania potencjometrycznego	29
5.2. Warunki miareczkowań potencjometrycznych (pehametrycznych)	30
5.3. Metoda I i II Grana oraz zmodyfikowana metoda I Gran	31
5.4. Dalsze modyfikacje metod Grana	40
6. NOWE TRENDY W BADANIU REDOKSOWYCH UKŁADÓW ELEKTROLITYCZNYCH	49
6.1. Wprowadzenie	49
6.2. Zasady formułowania podejścia I do GEB	51
6.3. Zasady formułowania podejścia II do GEB	52
6.4. Bilanse stężeniowe i ładunkowy	54
6.5. Stałe równowagowe	55
6.6. Procedura obliczeniowa	55
6.7. Prezentacja układów redox	56
7. MIARECZKOWANIE pH-STATYCZNE	70
7.1. Wprowadzenie	70
7.2. Złożoność układów chemicznych w miareczkowaniu pH–statycznym	74
7.3. Przykłady miareczkowań pH–statycznych	75
7.4. Wpływ pojemności buforowej	82

7.5. Wybór wartości pH_0	86
7.6. Analiza dwuskładnikowa	88
7.7. Końcowe uwagi	90
8. TERMODYNAMICZNE MODELOWANIE ROZPUSZCZANIA MAGNEZYTU, KALCYTU I DOLOMITU W ROZTWORACH WODNYCH	91
8.1. Wprowadzenie	91
8.2. Rozpuszczalność węglanów	92
8.3. Termodynamiczne modelowanie układów węglanowych	94
8.4. Uwagi dotyczące symulacji procesu roztwarzania	113
8.5. Dyskusja o graficznym przedstawianiu wykresów	113
8.6. Rozpuszczalność magnezytu, kalcytu i dolomitu	114
8.7. Uwagi końcowe	115
9. PODSUMOWANIE	116
10. LITERATURA	119
11. SPIS DOROBKU NAUKOWEGO	125
12. ZAŁĄCZNIK	128

STRESZCZENIE

Praca dotyczy modelowania układów elektrolitycznych przy użyciu uogólnionego podejścia do analizy równowagowej układów elektrolitycznych (Generalized Approach To Electrolytic Systems, GATES), którego częścią składową jest uogólniony bilans elektronowy (Generalized Electron Balance, GEB) stworzony przez Michałowskiego. W pracy opisano dwa podejścia do GEB (Approach I i Approach II), udowodniono ich równoważność oraz zastosowano do modelowania wybranych układów redoksowych.

W dalszej części pracy, GATES i GEB wykorzystano do modelowania układów synproporcjonujących zawierających jod i chlor.

Następnie opisano miareczkowanie pH-statyczne jako nową technikę miareczkowania stosowaną dla wielu różnych metod analitycznych, w układach jedno- i dwufazowych, z oznaczeniem jednego lub więcej analitów.

Praca dotyczy także termodynamicznego opisu układów zawierających kalcyt, magnezyt i dolomit. Opisano proces rozpuszczania się, połączony z wytrącaniem się innego osadu. Podjęto tu także zagadnienie różnic w stałych równowagi i ich wpływu na interpretację danych o kluczowym znaczeniu.

Obliczenia wykonywano przy użyciu iteracyjnych programów komputerowych, przy wykorzystaniu całej dostępnej wiedzy fizykochemicznej dotyczącej rozważanych układów, bez potrzeby przyjmowania *a priori* jakichkolwiek założeń upraszczających.

ABSTRACT

The dissertation concerns the modeling of electrolytic systems with use of the generalized approach to electrolytic systems (GATES), where the generalized electronic balance (GEB) created by Michalowski applied to electrolytic redox systems is included. Two approaches to the GEB (Approach I and Approach II) are demonstrated and their equivalency is demonstrated in modeling of some selected redox systems.

In further part of this work, GATES/GEB was used for modeling of some synpropportionating redox systems.

Next, the pH-static titration as a new titrimetric method applied to different methods of analysis is described, and performed in mono- (solution) and two-phase (solution + solid phase) systems, with one or more analytes determined.

This paper concerns the thermodynamic description of some systems containing calcite, magnesite and dolomite. The dissolution process of dolomite as the metastable solid phase in some aqueous solutions is described. The differences in some equilibrium constants and their paramount impact on the qualitative interpretation of the data were also considered.

Calculations were performed with use of the iterative computer programs. All available physicochemical knowledge on the systems considered were included in the algorithms applied for this purpose, without a need to do any simplifying assumptions.

SPIS SYMBOLI I OZNACZEŃ

- AD – titrant dodatkowy (*adjusting*) w miareczkowaniu pH–statycznym
- AT – titrant pomocniczy (*auxiliary*) w miareczkowaniu pH–statycznym
- C – stężenie reagenta w titrancie, mol/L
- C_0 – początkowe stężenie analityczne analitu w titrandzie, mol/L
- C_X – całkowite stężenie składnika X, mol/L
- C_L – całkowite stężenie słabego kwasu H_nL , mol/L
- c – kalcyt
- D – roztwór miareczkowany (titrand)
- d – dolomit
- E – napięcie między elektrodą wskaźnikową i porównawczą
- E_{0X}^* – wartość stała odnosząca się do układów rzeczywistych
- ϵ – stała dielektryczna
- Φ – ułamek zmiareczkowania
- Φ_e – wartość Φ w punkcie końcowym (e)
- Φ_r – wartość Φ w punkcie równoważnikowym (r)
- γ_H – współczynnik aktywności jonów wodorowych
- γ_X – współczynnik aktywności jonów X
- HB – mocny kwas jednoprotonowy, np. HCl
- HL – słaby kwas jednoprotonowy
- I – moc jonowa, mol/L
- k_i – stała dysocjacji słabego kwasu np. dla kwasu jednoprotonowego HL, $k_1 = [H^+][L^-]/[HL]$
- K_i – stała trwałości kompleksów
- K_{spc} , K_{spd} , K_{spm} – iloczyn rozpuszczalności dla c, d, m
- K_w – iloczyn jonowy wody
- L^{-n} – forma zasadowa słabego kwasu H_nL , tworzącego także formy $HL^{+1-n}, \dots, H_qL^{+q-n}$
- M^{+1} – niehydrolizujący kation, np. Na^{+1} , K^{+1}
- m – magnezyt
- Me^{+u} – kation hydrolizujący (tworzący hydroksokompleksy $Me(OH)_i^{+u-i}$ i osad wodorotlenku $Me(OH)_u$)
- pH₀ – stała optymalna wartość pH utrzymywana w trakcie miareczkowania pH–statycznego
- $pk_i = -\log(k_i)$

P_T – titrant główny (*primary*) w miareczkowaniu pH–statycznym

ρ – gęstość [g/cm^3]

T – titrant

V – objętość titranta, mL

V_0 – objętość titranda, mL

V_A – objętość titranta pomocniczego w miareczkowaniu pH–statycznym, mL

V_{AD} – objętość titranta dodatkowego w miareczkowaniu pH–statycznym, mL

V_f – objętość kolby, mL

V_P – objętość titranta głównego w miareczkowaniu pH–statycznym, mL

V_r – objętość odpowiadająca punktowi równoważnikowemu, mL

{X} – aktywność jonu X

X – osad, np. **AgCl**

Y – wskazania przyrządu pomiarowego (Y=E lub Y=pH)

ϑ – odpowiednik wyrażenia $RT \cdot \ln 10 / F$ we wzorze Nernsta (R - stała gazowa, T – temperatura, F – stała Faraday’a)

1. WSTĘP

Chemometria jest sub-dziedziną chemii zajmującą się wydobywaniem użytecznej informacji z wielowymiarowych danych pomiarowych, z wykorzystaniem matematyki, statystyki i informatyki. Chemometria powstała w latach 60–tych XX wieku, gdy chemicy zaczęli coraz częściej wykorzystywać komputery do planowania, rejestracji i obróbki wyników swoich badań. Metody chemometryczne są stosowane nie tylko w analityce, ale także w wielu innych sub-dziedzinach chemii. Chemometria jest szczególnie użyteczna wówczas, gdy mamy do czynienia z dużą ilością danych i skomplikowanymi układami. Jest to cenne także w badaniach układów elektrolitycznych, w których mamy do czynienia z dużą ilością indywiduów i zachodzących między nimi reakcji. Do rozwiązywania takich układów niezbędne jest zastosowanie iteracyjnych programów komputerowych.

Podejście tego rodzaju zastosował Michałowski w szeregu prac dotyczących fizykochemicznej analizy stężonych układów elektrolitów, o wysokich wartościach mocy jonowej, rzędu 2 - 3 mol/L [1-12]. W układach tych zachodziły złożone reakcje kwasowo-zasadowe i reakcje kompleksowania, przy udziale kwasów wieloprotonowych i hydrolizujących jonów metali. Na bazie niekonwencjonalnej preparatyki titranda (D) i titranta (T), zapewniającej równocześnie stałość mocy jonowej (I), przenikalności dielektrycznej (ϵ) oraz addytywność objętości mieszaniny w warunkach izotermicznych, sformułowano odpowiednie zależności, przyjmujące postać funkcji, zwanych funkcjami typu Padé oraz funkcje zawierające stałe Simmsa [12-16]. Funkcje typu Padé są specjalnym typem funkcji wymiernych typu

$$W = W(\mathbf{a}, \text{ph}) = F_1(\text{ph})/F_2(\text{ph}) \quad (1.1)$$

gdzie $W = V_0+V$ jest całkowitą objętością mieszaniny w danym punkcie miareczkowania, $\text{ph} = -\log h$, h – aktywność jonów wodorowych, natomiast stałe Simmsa są związane ze stałymi równowagi układem równań symetrycznych; $F_1(\text{ph})$ i $F_2(\text{ph})$ mają postać wielomianów zmiennej h . Parametrami $\mathbf{a} = [a_1, \dots, a_n]^T$ równania (1.1) były stężenia składników roztworu o właściwościach kwasowo-zasadowych oraz stałe fizykochemiczne lub odpowiednie wyrażenia zawierające te stałe.

Parametry odpowiednich modeli funkcyjnych dopasowywano przy użyciu zaadaptowanych w tym celu iteracyjnych programów komputerowych. Szczególnie efektywnym okazał się tu fortranowski program MINUIT. Użycie stałych Simmsa pozwoliło na uniknięcie punktów osobliwych w trakcie optymalizacji. Jednym z parametrów tych równań

regresji był współczynnik aktywności jonów wodorowych γ_H , możliwy do wyznaczenia bezpośrednio, bez potrzeby odwoływania się do (wątpliwej wartości) wzorów empirycznych, sformułowanych na bazie teorii Debye'a-Hückela, np. równania Daviesa. Tej możliwości nie dają inne metody wyznaczania stałych fizykochemicznych. Co więcej, dzięki użytecznemu narzędziu, jakie stanowiła zaproponowana przez Michałowskiego [17] analiza korelacyjna, okazało się możliwe uzyskanie m.in. nieobciążonego estymatora wartości γ_H (dla błędu miareczkowania %e = 0), co jest niezwykle istotne wobec faktu, że dotyczyło to roztworów elektrolitów o wysokich wartościach mocy jonowych. Oznaczało to możliwość wyznaczania γ_H na tej samej zasadzie, jak wyznaczanie fizykochemicznych stałych równowagi.

W cyklu prac [8-11], Michałowski zaproponował złożoną funkcję o postaci $\text{ph} = -\log(2 \cdot p^{1/2} \cdot \Phi/3 - a)$, gdzie $\Phi = \arccos\{(-q/2) \cdot p^{-3/2}\}$, $p = a^2 - b/3$, $q = 2a^3 - ab + c$ (1.2) którą zastosował do wyznaczania komplety stałych równowagi K_{ijk} kompleksów typu $M_i K_j H_k L^{+i+j+k-n}$

$$K_{ijk} = \frac{[M_i K_j H_k L^{+i+j+k-n}]}{[M^{+1}]^i [K^{+1}]^j [H^{+1}]^k [L^{-n}]} \quad (1.3)$$

Równania (1.2) zastosowano do wyznaczenia K_{ijk} dla szeregu kompleksów kwasów dikarboksylowych (n=2) z jonami metali alkalicznych, m.in. pod kątem poszukiwania odpowiednich efektów izomeryzacji i katenacji [10]. Stosując wspomnianą metodę korelacyjną, znajdowano każdorazowo estymatory nieobciążone dla K_{ijk} oraz współczynnika aktywności γ_H jonów H^+ . Bardziej złożoną niż (1.2) postać funkcji $W = W(a, \text{ph})$ zastosowano w [18], m.in. do wyznaczania kompleksów acetyloacetonu z cynkiem i innymi kationami dwuwartościowymi.

Inny odcinek badania równowag kwasowo-zasadowych w układach elektrolitycznych dotyczy tzw. układów izohydrycznych. Michałowski [19-22] sformułował zależności między stężeniami odpowiednich składników w układach prostych i złożonych oraz opracował stosunkowo czułą metodę wyznaczania stałych dysocjacji kwasów (tzw. metodę izohydryczną), w roztworach wodnych i z mieszanymi rozpuszczalnikami. Ważną (i unikalną) właściwością układów izohydrycznych jest możliwość zapewnienia stałej mocy jonowej roztworu w trakcie miareczkowania, przy odpowiedniej relacji między stężeniami odpowiednich reagentów. Na przykład, przy miareczkowaniu C_0 mol/L słabego kwasu HL o stałej dysocjacji K za pomocą C mol/L roztworem mocnego kwasu HB, warunek izohydryczności jest spełniony przy $C_0 = C + C^2/K$. Michałowski dowiódł [19,21] przy tym, że warunek izohydryczności może być spełniony w układach, w których przebiegają jedynie

reakcje kwasowo-zasadowe. Metodę izohydryczną wyznaczania K realizuje się techniką miareczkowania pH-metrycznego. Michałowski wskazał także warunek, który musi być spełniony, by odnośne pomiary mogły być wykonane techniką miareczkowania konduktometrycznego, bardziej użytecznego w środowiskach o niskich pH, gdzie charakterystyka elektrody szklanej jest nieliniowa, co pozostaje w związku z problemem kalibracji tej elektrody.

W zakresie badania równowag kwasowo-zasadowych Michałowski zaproponował całkowicie nową metodę wyznaczania alkaliczności całkowitej, TAL [14-16], w której zastosował ideę stałych Simmsa [12]. Metoda ta nie wymaga wstępnej wiedzy jakościowej i ilościowej o badanych układach (czego wymagały wcześniejsze metody, cytowane w [15,16]). Oznaczanie TAL wykonuje się techniką miareczkowania pH-metrycznego za pomocą C mol/L HB, a parametry: TAL, γ_H , C_{0i} , g_i^* ($i = 1, \dots, \Lambda$) funkcji o postaci

$$CV/V_0 = \text{TAL} + (1 + V/V_0) \cdot 10^{-\text{pH}} / \gamma_H - \sum_{i=1}^{\Lambda} C_{0i} \cdot (1 + 10^{-\text{pH}} / g_i^*)^{-1} \quad (1.4)$$

wyznaczano metodą iteracyjną, przez dopasowanie krzywej (1.4) do punktów doświadczalnych $\{(V_j, \text{pH}_j) \mid j = 1, \dots, N\}$. Michałowski zaproponował także [16] zmodyfikowaną przezeń metodę Grana II do pomiaru alkaliczności węglanowej w układach z NaHCO_3 (C_1) + Na_2CO_3 (C_2) lub z Na_2CO_3 (C_2) + NaOH (C_3). Oprócz C_1 i C_2 (lub C_2 i C_3), metoda ta pozwala na wyznaczenie (hybrydowych, stężeniowych) stałych dysocjacji kwasu węglowego, γ_H oraz K_W . Metoda ta może być także zastosowana do innych, analogicznych (niewęglanowych) układów.

Badania równowag kwasowo-zasadowych dotyczyły także układów z rozpuszczalnikami niewodnymi (MeOH, EtOH, MeCN, Me₂CS, Me₂CO). W pracach [23,24] Michałowski zaproponował modelowanie zależności parametrów kwasowości $\text{pK} = \text{pK}(x)$ dla kwasów jedno- i wieloprotonowych w funkcji ułamka molowego x rozpuszczalnika niewodnego w danym układzie rozpuszczalników binarnych.

Michałowski sformalizował (1992) całościowo układy elektrolityczne o dowolnym stopniu złożoności, w ramach zaproponowanego przezeń Uogólnionego podejścia do układów elektrolitycznych (Generalized Approach To Electrolytic Systems, GATES). GATES dotyczy układów równowagowych, metastabilnych, a także układów nierównowagowych, jedno- i wielofazowych, w tym układów ekstrakcyjnych ciecz-ciecz w układach redoks [25]. W aspekcie układów nierównowagowych, rozważania szczegółowe dotyczyły struwitu [26-29] i dolomitu [30-32]. Jest to zasadniczo formalizm termodynamiczny, jednakże

Michałowski zaproponował także [33] podstawowy formalizm dla układów kinetycznych, a w szczególności – dla układów oscylacyjnych Bielousowa–Żabotyńskiego (B-Z), oparty na zastosowaniu układu równań utworzonych z odpowiednich bilansów i ich pochodnych czasowych. Rozważania te odniesiono do układów batchowych, doskonale mieszanych, z możliwością ich zastosowania do układów nie mieszanych, po zróżniczkowaniu odpowiednich równań względem współrzędnych przestrzennych i zastosowaniu prawa Ficka.

Opracowanie takiego ujednoczonego modelu stało się możliwe po stworzeniu przez Michałowskiego (w 1992) pojęcia tzw. Uogólnionego bilansu elektronowego (Generalized Electron Balance, GEB) [25,33-36], zwanego początkowo jako *electron prebalance* [25,35]. Formalizm GEB był oparty początkowo na koncepcji wspólnej puli elektronów wprowadzonej przez pierwiastki elektronoaktywne. W tej wersji GEB, zwanej później jako *Approach I* do GEB, posłużono się analogią reakcji redoks do ...gry w karty, z pierwiastkami elektronoaktywnymi jako graczami, innymi pierwiastkami jako fanami i elektronami pełniącymi w tym układzie rolę pieniędzy przepływających między graczami. To podejście do GEB zastosowano także w opracowaniach późniejszych [37-42]. W kolejnych opracowaniach [43-47], Michałowski zaproponował drugie podejście (*Approach II*) do GEB, bazujące na kombinacji liniowej $f(H,O) = 2 \cdot f(O) - f(H)$ bilansów: $f(H)$ dla wodoru (H) i $f(O)$ dla tlenu (O). Michałowski wykazał przy tym równoważność *Approach I* i *Approach II*.

Formułowanie GEB według *Approach I*, zwanego także „krótszą” wersją GEB, jest wygodne w przypadkach, gdy określenie stopni utlenienia pierwiastków w składnikach obecnych w danym układzie elektrolitycznym jest stosunkowo łatwe. W innych przypadkach, np. w odniesieniu do pigmentów roślinnych [48-53], pełniących rolę antyoksydantów (reduktorów) w danym środowisku – wodnym, niewodnym, lub w układach z mieszanymi rozpuszczalnikami (np. w binarnym układzie rozpuszczalników), sformułowanie GEB według *Approach I* jest kłopotliwe. Należy wówczas zastosować *Approach II*, określany jako „dłuższa” wersja GEB. *Approach II* nie wymaga bowiem znajomości stopni utlenienia pierwiastków (które n.b. są często umowne) w związkach chemicznych i utworzonych przez nie składnikach; znajomość składu chemicznego składników tworzącego dany układ, wyrażona ich wzorami chemicznymi, oraz skład chemiczny i ładunek zewnętrzny składników (*species*) tworzących się w danym układzie, są tu całkowicie wystarczające do sformułowania GEB. Struktura przestrzenna tych połączeń jest tu bez znaczenia w tym względzie. W szczególności, *Approach II* jest możliwy do zastosowania w układach, w których tworzą się rodniki i jonorodniki. Oprócz ww. przypadków, *Approach II* można zastosować np. w reakcjach przebiegających z udziałem odczynników Fentona

[46,54-57], czy w reakcjach oscylacyjnych typu Bielousowa-Żabotynskiego (BZ) [58], Braya-Liebhabovsky'ego (B-L) [59], czy Briggs-Rauschera (B-R) [60, 61]. Jest to okoliczność o kapitalnym znaczeniu przy modelowaniu odpowiednich układów. Co więcej, rola utleniaczy i reduktorów nie jest przypisana *a priori* poszczególnym składnikom tworzącym dany układ redoks i obecnych w tym układzie po zmieszaniu tych składników.

Z Approach II, zdefiniowanego w postaci $f(H,O) = 2 \cdot f(O) - f(H)$ wynika, że jest on, jako prawo zachowania poszczególnych pierwiastków, całkowicie kompatybilny z prawami zachowania innych pierwiastków wchodzących w skład danego układu, rozważanego jako układ zamknięty (nie izolowany!), oddzielony od otoczenia ścianą diatermiczną. Nie jest tu więc możliwa wymiana materii z otoczeniem, natomiast jest możliwy przepływ ciepła. Dzięki temu jest możliwe przeprowadzenie odpowiednich procesów dynamicznych, w szczególności – miareczkowania, w warunkach izotermicznych. Temperatura jest bowiem jednym z parametrów zapewniających stałość tzw. stałych równowagi, $K = K(T, \epsilon, I)$ w układach rzeczywistych. Ponieważ modelowanie według GATES i GATES/GEB w szczególności stawia sobie za zadanie jak najwierniejsze odtworzenie warunków rzeczywistych, założenie izotermicznego przebiegu procesu jest jak najbardziej zasadne. Co więcej, w ramach GATES jest możliwa symulacja procesu przebiegającego w warunkach nieizotermicznych, przy zmieniającej się mocy jonowej (I) roztworu, jeśli tylko zależności $K = K(T, \epsilon, I)$ lub $K = K(\epsilon, I)$ przy $T = \text{const.}$ posiadają kształt określonych funkcji dla wszystkich stałych związanych z danym układem. Zależności takie są jednak praktycznie nieznanne w literaturze. Należy dodać, że $\epsilon = \epsilon(I)$, mianowicie ϵ maleje (w przybliżeniu – liniowo) ze wzrostem I [5].

Approach II ujawnił podstawową, nieznaną wcześniej w literaturze ogólną właściwość układów elektrolitycznych – roztworów wodnych i niewodnych, utworzonych z mieszaniny rozpuszczalników amfiprotycznych (protofilnych i protogenicznych) i aprotycznych [36-40]. Mianowicie, w przypadku układów nie-redoksowych $2 \cdot f(O) - f(H)$ jest liniowo zależne od bilansów: ładunkowego i bilansów dotyczących innych pierwiastków lub/i grup pierwiastków $X_i (\neq H, O)$, określanych jako rdzenie (*cores*) (*). Innymi słowy, dla układów nie-redoksowych, określona kombinacja liniowa $2 \cdot f(O) - f(H)$ z bilansami: ładunkowym i stężeniowymi dla $X_i (i = 1, \dots, k)$, gdzie k jest liczbą bilansów stężeniowych, prowadzi do tożsamości, $0 = 0$. Dla układów redoksowych natomiast, kombinacja $f(H,O) = 2 \cdot f(O) - f(H)$ z bilansami: ładunkowymi nie prowadzi do tożsamości, ale do prostszej (w

* Na przykład, $H_2C_2O_4$, $HC_2O_4^{-1}$ i $C_2O_4^{-2}$ posiadają wspólny rdzeń C_2O_4 .

sensie liczby składników) formy GEB; ta forma jest równoważna z $f(\text{H},\text{O})$ oraz z inną kombinacją liniową $f(\text{H},\text{O})$ z innymi bilansami dotyczącymi danego układu. Ta prawidłowość, odkryta przez Michałowskiego, obowiązuje dla układów elektrolitycznych o dowolnym stopniu złożoności, co stwierdzono na niezliczonych przykładach. Prawidłowość ta jest więc, także podstawą rozróżnienia układów elektrolitycznych: nie-redoksowych i redoksowych.

Uzyskany w ten sposób, tj. według *Approach II*, bilans $f(\text{H},\text{O}) = 2 \cdot f(\text{O}) - f(\text{H})$ określony dla danego układu redoksowego jest całkowicie kompatybilny z bilansami: ładunkowym i k bilansami stężeniowymi, dotyczącymi tego układu. Jak stwierdzono wyżej, bilans ten, otrzymany wg *Approach II*, jest całkowicie równoważny z bilansem otrzymanym wg *Approach I*. Najłatwiej to udowodnić bezpośrednio, tworząc kombinację liniową najprostszej (patrz wyżej) formy GEB z bilansami dla pierwiastków elektroaktywnych.

Bilans $f(\text{H},\text{O}) = 2 \cdot f(\text{O}) - f(\text{H})$ formułuje się dla układów redoksowych zakładając rzeczywiste formy, w jakich składniki występują w danym układzie elektrolitycznym. Dla roztworów wodnych są to hydraty, $X_i^{z_i} \cdot n_i \text{H}_2\text{O}$ ($n_i \geq 0$), a w środowisku mieszanych rozpuszczalników: H_2O i S lub S1 i S2 są to solwaty $X_i^{z_i} \cdot n_i \text{H}_2\text{O} \cdot n_{iS} \text{S}$ lub $X_i^{z_i} \cdot n_{iS1} \text{S1} \cdot n_{iS2} \text{S2}$, gdzie n_{iS} , n_{iS1} , n_{iS2} są ≥ 0 ; przypadek ten można rozszerzyć na układy z większą liczbą rozpuszczalników. Jak i w przypadku roztworów wodnych, w ramach GATES/GEB są dopuszczalne w modelu różne formy powstałe w wyniku reakcji solwatów z rozpuszczalnikami. Można przy tym odnieść się do rozpuszczalników całkowicie mieszających się ze sobą, jak i rozpuszczalników o ograniczonej rozpuszczalności wzajemnej, tworzących układy ekstrakcyjne typu ciecz-ciecz. Złożoność odpowiednich układów nie jest żadnym ograniczeniem przy modelowaniu układów elektrolitycznych z punktu widzenia GATES (lub GATES/GEB), o ile postępują za nią (mniej lub bardziej) wiarogodne informacje natury fizykochemicznej, w postaci stałych równowagi, a w przypadku układów kinetycznych – stałe szybkości odpowiednich reakcji.

Dla układów termodynamicznych (równowagowych, metastabilnych lub nierównowagowych), stałe równowagi są niezbędnym uzupełnieniem dla $k+1$ bilansów w układzie nie-redoksowym lub $k+2$ bilansów w układzie redoksowym. Stałe równowagi różnego rodzaju wiążą ze sobą stężenia określonych składników (*species*) danego układu. Na danym (faktycznym lub założonym wstępnie) poziomie wiedzy, musi to być zupełny (kompletny) i niesprzeczny układ stałych równowagi. Kompletność oznacza w szczególności, że każda z form złożonych danego układu musi być związana ze stężeniami form

prostszych za pomocą odpowiednich stałych równowagi. Jeśli taka informacja nie istnieje, są dwa rozwiązania: (1) pominięcie tej formy w odpowiednich bilansach, lub (2) wprowadzenie (domniemanych) wartości stałych. Ten sposób postępowania zastosowano m.in. w odniesieniu do domniemanych kompleksów $Mn(SO_4)_i^{+3-2i}$ [33, 46].

Niesprzeczność stałych równowagi wynika z faktu, że tablice stałych równowagi dostarczają te stałe z redundancją; fakt ten podniesiono m.in. w [37]. W szczególności chodzi o to, że stałe równowagi dotyczące danych składników złożonych mogą być formułowane dla różnych konstelacji innych składników. Ponieważ stałe równowagi są wielkościami doświadczalnymi, często wyznaczanymi przy różnych temperaturach i mocach jonowych roztworu, to stałe równowagi określane w sposób bezpośredni i pośredni nie pokrywają się z reguły ze sobą. Do tego dochodzi oczywiście błąd pomiarowy, uwarunkowany różnymi czynnikami. Nawet najmniejsza różnica w tych wartościach, wynikająca z zastosowania niespójnych danych prowadzi do układu równań sprzecznych, co ma taką samą wagę jak pomyłki popełnione przy formułowaniu odpowiednich bilansów, wynikające np. z uwzględnienia odpowiednich składników w jednym bilansie i pominięcia ich w innych bilansach; każdy z tych przypadków prowadzi do układu równań sprzecznych, których nie można rozwiązać. Jest to fakt znany z matematyki, a algebry w szczególności. To zagadnienie będzie omówione bardziej szczegółowo w rozdziale 6 niniejszej pracy, w kontekście wcześniejszych „zabiegów” związanych z podejmowanymi od początku lat 1960tych próbami sformułowania brakującego równania, niezbędnego/koniecznego do opisu elektrolitycznych układów redoksowych. Tym poszukiwanym bilansem jest GEB, którego zasadę formułowania odkrył Michałowski w 1992.

W pracy [62] Michałowski sformułował pojęcie równoważnika chemicznego niewynikające ze stechiometrii reakcji. W pracy [33] rozszerzył to pojęcie na układy redoksowe (p. także [63]).

Powyższe fakty świadczą niezbicie o potędze metodologii kryjącej się pod GATES i GATES/GEB w szczególności. GEB można uważać za jedno z podstawowych praw zachowania materii, za jedno z ogólnych Praw Natury, stosowalnych do elektrolitycznych układów redoksowych o dowolnym stopniu złożoności. W swej pierwotnej wersji, GATES odnosi się do układów, w których nie zachodzą przemiany jądrowe, czyli tworzenie się nowych pierwiastków i związanych z nimi form. Jednak rozszerzenie GATES na układy tego typu jest także możliwe, przy znajomości kinetycznego schematu rozpadu odpowiednich pierwiastków. GATES jest zasadniczo formułowany dla układów, w których poszczególne pierwiastki występują przy naturalnych abundancjach ich izotopów. Wynika to m.in.

z faktu, że dla takich to układów są z reguły formułowane stałe równowagi, a efekty izotopowe, dotyczące (nieco) cięższych pierwiastków, są z reguły nieznaczne i mieszczą się w granicach błędu pomiarowego metody, którą te stałe były wyznaczone.

Złożoność układów nie jest żadnym ograniczeniem formalnym z uwagi na fakt, że na współczesnym etapie rozwoju techniki komputerowej obliczenia przy użyciu programów iteracyjnych są dokonywane sprawnie, z dużą szybkością.

Pojawienie się GEB spowodowało degradację znanych wcześniej pojęć chemicznych, takich jak stechiometria reakcji. W ujęciu GATES, reakcja stechiometryczna stanowi „jedynie” podstawę formułowania odpowiedniej stałej równowagi, na podstawie prawa działania mas. Przy tym stałe równowagi dla reakcji nie-redoksowych formułuje się bezpośrednio, natomiast dla reakcji redoks formułowanie stałej równowagi przebiega dwuetapowo. W 1szym etapie formułuje się stałą równowagi (K_{ei}) danej reakcji redoks stosując prawo działania mas, natomiast w 2gim etapie formułuje się zależność

$$\log K_{ei} = z_i A E_{0i} \quad (1.5)$$

gdzie E_{0i} jest potencjałem standardowym danej reakcji, z_i – liczbą elektronów uczestniczącym w tym równaniu reakcji, natomiast $1/A = RT/F \cdot \ln 10$, gdzie R – stała gazowa, F – stała Faraday’a, T – temperatura [K]; dla 298 K, $A = 16.92$. Formułowanie odpowiedniej stałej równowagi określa się obrazowo [45, 46] jako „ucieczkę” od rachitycznego zapisu równania reakcji „w algebrę”. Warto dodać, że stechiometria była i jest uważana dotąd powszechnie jako „matematyka chemiczna”, jako podstawa obliczeń chemicznych. Traktując równania reakcji chemicznych jako liniowe równania algebraiczne, zastosowano dlań formalizm oparty na rachunku macierzowym.

W kontekście z GATES/GEB wykazano (patrz [45,46]), że stechiometria reakcji jest narzędziem całkowicie nieprzydatnym przy modelowaniu elektrolitycznych układów redoksowych. Przyczyn tego stanu rzeczy jest kilka.

Po pierwsze, reakcja redoks obejmuje tylko niektóre składniki danego układu. Przy tym składniki ujęte w równaniu reakcji jako substraty i produkty nie są zazwyczaj składnikami większościowymi w danym układzie. Przy tym, niezależnie od stopnia złożoności danego układu, sugerowano każdorazowo jedno równanie reakcji, „odpowiedzialne” za przemiany zachodzące w tym układzie. Nie uwzględniano w ten sposób faktu, że w trakcie procesu zachodzić mogą, na różnych jego etapach, reakcje równoległe lub sekwencyjne. Współczynniki stechiometryczne w takich równaniach reakcji redoks formułowano tak, by w sumarycznym równaniu reakcji, otrzymanym jako kombinacja liniowa reakcji połówkowych, nie występowały elektrony wśród substratów lub produktów.

Takie to podejście zaproponowano we wcześniejszych opracowaniach [64-77], dotyczących modelowania układów elektrolitycznych. Wyjątek w tym względzie stanowią prace [75,76], w których posłużono się analogią między układami redoks a układami kwasowo-zasadowymi. W każdej z ww. prac posłużono się niedopuszczalnymi uproszczeniami, polegającymi na pominięciu bilansu ładunkowego (w którym zawarte są różne składniki towarzyszące, nie uczestniczące bezpośrednio w wymianie elektronów i założono, że $\text{pH} = \text{const}$. Układy redoks sprowadzono do dwóch wirtualnych par $\{(Ox_i, Red_i), i = 1,2\}$ tworzących układ redoks, przy czym odpowiednie pary składników wchodziły tworzyły bilanse stężeniowe.

Warto zaznaczyć, że liczba znanych składników, także w stosunkowo prostych układach redoks, jest znacznie większa. Na przykład, układzie opisywanym w literaturze równaniem reakcji $\text{Fe}^{+2} + \text{Ce}^{+4} = \text{Fe}^{+3} + \text{Ce}^{+3}$ wyróżnia się nie 4, ale 30 składników. Spośród licznych stałych znanych dla tego układu uwzględniono tylko potencjały standardowe dla reakcji $\text{Fe}^{+3} + e^{-1} = \text{Fe}^{+2}$ i $\text{Ce}^{+4} + e^{-1} = \text{Ce}^{+3}$. Identycznie postępowano także w innych przypadkach. Układy tego typu będą rozważane w dalszej części pracy (Rozdział 6).

W niniejszej pracy, GATES/GEB wykorzystano do symulacji krzywych miareczkowań w układach redoksowych. Rozważano też symulację złożonych procedur analitycznych w układach nie-redoksowych, reprezentowanych przez miareczkowanie pH-statyczne (z dwoma titrantami) i symulacje procesów rozpuszczania substancji stałych (kalcyt, magnezyt i dolomit).

Cechą wspólną tych wszystkich zagadnień jest wykorzystanie iteracyjno – optymalizacyjnych programów komputerowych napisanych w oparciu o bibliotekę procedur optymalizacyjnych Minuit [78] lub program Matlab [79,80]. Głównym elementem („sercem”) każdego programu są bilanse, napisane dla danego układu zgodnie z wymaganiami GATES określonymi przez Michałowskiego.

Początkowo poruszone będzie zagadnienie symulacji krzywych w układach redoksowych na przykładzie związków jodu i chloru. Wygenerowane tym sposobem dane umożliwiają - oprócz obserwacji zmian potencjału (E vs. Φ), obserwacje zmiany pH (pH vs. Φ) i wykonanie wykresów specyjalnych. Pozwala to formułować wszelkie reakcje zachodzące w układzie, wraz z ich efektywnościami.

Dalsza część pracy dotyczy miareczkowania pH-statycznego – nowej techniki zaproponowanej w 2002 r. przez Maccà w pracach [81-84]. Maccà zajmował się prostymi układami głównie kwasowo-zasadowymi. Miareczkowanie pH-statyczne odnosi się do układów, w których reakjom redoks, strącania lub kompleksowania towarzyszy zmiana pH, związana z generowaniem

jonów H^{+1} lub OH^{-1} do roztworu. W metodzie tej stosuje się dwa titrany: titrant główny (*primary*) (PT) i titrant pomocniczy (*auxiliary*) (AT), dodawane naprzemiennie do odpowiednio przygotowanego roztworu miareczkowanego (titranda, D), o nastawionej wstępnie wartości pH_0 . Dodatek porcji PT do D powoduje zmianę wartości pH, którą przywraca się do pH_0 na drodze miareczkowania titrantem AT, będącym roztworem mocnego kwasu lub zasady. Wyniki miareczkowania pH-statycznego nanosi się w odpowiednim układzie współrzędnych, w którym na osiach nanosi się sumaryczne objętości odpowiednich titrantów (PT i AT). Otrzymany wykres tworzy linia łamana, załamująca się w punkcie, odpowiadającym końcowemu punktowi miareczkowania. Do miareczkowania pH-statycznego wykorzystuje się tylko elektrodę szklaną. W pracy poszerzono tę tematykę o dalsze układy, w tym o układy dwuskładnikowe.

Następna część pracy koncentruje się na symulacji rozpuszczania magnezytu, kalcytu i dolomitu w czystej wodzie i w roztworze zawierającym CO_2 lub $CO_2 + KOH$. Na tej podstawie, wykreślono krzywe rozpuszczania i krzywe dla poszczególnych indywiduów w skali logarytmicznej, z wartościami pH na osi odciętych. Symulowane będą także układy, w których sukcesywnie dodawano porcjami roztwór H_2CO_3 do układu zawierającego stały węgiel. W literaturze dla tych układów występują rozbieżności, w kwestii stałych termodynamicznych; będzie to tematem rozważań szczegółowych.

Do symulacji we wszystkich powyższych układach wykorzystano metodę GATES, będącą uniwersalnym narzędziem do symulacji układów elektrolitycznych.

2. PRZEDMIOT I CEL PRACY

Zasadniczym celem niniejszej pracy było:

- Opracowanie krzywych miareczkowań układów zawierających jod i chlor, a także inne układy redoks. Symulowane będą krzywe zależności E vs. Φ , pH vs. Φ i wykresy specjacyjne, dające podstawę do wyciągania wniosków, co do zmian zachodzących w trakcie miareczkowań.
- Rozszerzenie metod miareczkowania pH -statycznego na inne układy, ze szczególnym uwzględnieniem układów dwuskładnikowych. Dodatkowo badany będą kryteria doboru wartości pH_0 na kształt krzywej i ich wpływ na przebieg miareczkowania.
- Symulacja rozpuszczania magnezytu, kalcytu i dolomitu w czystej wodzie i w roztworze zawierającym CO_2 lub $CO_2 + KOH$. Na tej podstawie, wykreślono krzywe rozpuszczania i krzywe dla poszczególnych indywidualów w skali logarytmicznej, z wartościami pH na osi odciętych. Dodatkowo badano zakres pH , w którym dany osad znajduje się w równowadze z roztworem. Badane będzie także zjawisko dedolomityzacji. Rozważane będą różne wartości literaturowe dla stałych termodynamicznych (zwłaszcza iloczyny rozpuszczalności) i wynikające stąd różnice w opisie procesów kwazystatycznych zachodzących w rozważanym układzie.

3. MODELOWANIE MATEMATYCZNE

3.1. Pojęcie modelu

Tradycyjnie model jest pojęciem bardzo ogólnym, używanym często w różnych dziedzinach, ale w sposób dalece niejednoznaczny. Aby uniknąć niejednoznaczności przyjmujemy, że model oznacza reprezentację badanego obiektu w postaci innej niż ta, w której występuje on w rzeczywistości. Zazwyczaj w nauce model jest rozumiany, jako umyślnie i celowo uproszczona reprezentacja rzeczywistości. Oczywiście, współcześnie modele w coraz większym stopniu oddają rzeczywistość [85, 86]. Modele generalnie dzielimy na dwa rodzaje:

- Modele fizyczne odzwierciedlają cechy fizyczne obiektów rzeczywistych; budowane w odpowiedniej skali; w modelach fizycznych nie zawsze jest łatwe odzwierciedlenie relacji między poszczególnymi elementami tworzącymi system;
- Modele matematyczne, które odzwierciedlają system za pomocą obiektów i relacji między nimi obowiązujących, opisanych zależnościami matematycznymi.

W literaturze fachowej można znaleźć bardziej rozbudowany podział modeli według różnorodnych kryteriów. Fishman [86] dzieli modele na:

- Analityczne – podana jest analityczna zależność między poszczególnymi parametrami opisującymi model;
- Numeryczne – do rozwiązania problemu wymagane jest zastosowanie metod numerycznych;
- Statyczne zmienne opisujące model nie zależą od czasu;
- Dynamiczne – zmienne opisujące model zależą od czasu;
- Deterministyczne – relacje między elementami modelu oraz atrybuty obiektów są ściśle określone;
- Stochastyczne – relacje między elementami modelu nie są jednoznacznie określone, mają charakter losowy.

Celem tworzenia wszelkich modeli jest dążenie do zrozumienia otaczającej nas rzeczywistości, a także do uzyskania pomocy w uporaniu się z jej niezwykle złożonością. Stosując modele obserwujemy i sprawdzamy, jakie prawa rządzą zjawiskami. Jeśli rozumiemy te prawa, to możemy przewidzieć przebieg zjawisk w przyszłości i w innych warunkach [85].

Można bez przesady stwierdzić, że kształtowanie się umiejętności tworzenia modeli ilustruje rozwój cywilizacji. W rozwoju historycznym, zastosowanie modeli, jako narzędzi badawczych charakteryzowało się wzrastającym poziomem ich abstrakcji, prowadzącym od modeli fizycznych do modeli matematycznych. Współcześnie naukowcy i inżynierowie posługują coraz częściej wykorzystując modele matematyczne obliczane za pomocą specjalistycznych programów komputerowych.

Zarówno używane dawniej maszyny elektroniczne jak i komputery współczesne wymagają sformułowania zadania modelowania w postaci relacji matematyczno–logicznych – a więc tego, co nazywamy modelem matematycznym. Model taki charakteryzuje się najwyższym stopniem abstrakcji i umożliwia operowanie symbolami oraz wyciąganie wniosków jakościowych.

3.2 Istota modelowania matematycznego

Obszar zastosowań matematyki rozszerza się w sposób lawinowy. Sprzyja temu głównie rozwój komputerów, których zastosowanie dawno przekroczyło progi pracowni naukowych i uczelni oraz objęło przemysł, usługi, gospodarstwa domowe. Komputery stosowane są wszędzie tam, gdzie mamy do czynienia ze zjawiskami, które dają się skwantyfikować. Od kilku dziesięcioleci obserwujemy wkraczanie komputerów również do nauk humanistycznych i społecznych, które dawniej wydawały się dalekie od możliwości stosowania w nich metod numerycznych [85].

Modelowanie matematyczne jest dziedziną, której zadaniem jest opis rzeczywistości w pewnym specyficznym języku, a mianowicie w języku matematyki i logiki formalnej. Różni się, więc ta dziedzina od wielu innych – takich, które wyróżniają pewien obszar rzeczywistości i do tego zakresu ograniczają swoje zainteresowania. Modelowanie matematyczne nie formułuje takich ograniczeń. Jest to dziedzina interdyscyplinarna, która dąży do możliwie szerokiej ekspansji [85].

Na czym wobec tego polega podstawowa zaleta modelowania matematycznego? Jeżeli w umyśle badacza powstał pewien pogląd ukształtowany na podstawie jego doznań zmysłowych, intuicji, doświadczenia. Następnym etapem procesu intelektualnego jest rozumowanie, prowadzące do określonych wniosków. Jeśli rozumowanie to prowadzone jest również w umyśle, lub ogólniej – bez zastosowania metod matematycznie ścisłych – a doprowadza do wniosków, które nie znajdują potwierdzenia w konfrontacji z rzeczywistością, badacz ów nie jest w stanie stwierdzić, co jest przyczyną niepowodzenia: błędne lub

niewystarczająco dokładne założenia początkowe, czy też błędy w rozumowaniu. Natomiast przy traktowaniu problemu zgodnie z regułami matematyki i logiki formalnej wnioski będą zgodne z rzeczywistością, jeśli tylko sformułowanie wyjściowe było poprawne i wystarczająco dokładne z punktu widzenia założonego celu [85].

Z innymi wymaganiami mamy do czynienia w modelowaniu matematycznym. Jest to dziedzina, której zadaniem jest opis rzeczywistości. Oznacza to, że jedynym kryterium prawdy obowiązującym w tej dziedzinie, jest zgodność wyników z rzeczywistością tj. doświadczeniem. Oczywiście, rozwiązanie zadania modelowania będzie spełniało kryterium zgodności jedynie wtedy, gdy sformułowania początkowe będą racjonalne. Samo operowanie wzorami matematycznymi, nawet w sposób całkowicie poprawny, ani na jotę nie zbliży nas do sensownego wyniku, jeśli w założeniach wyjściowych, czyli w samym sformułowaniu zadania, zawarte były hipotezy fałszywe. Toteż na etapie formułowania zadania powinna być głównie skupiona uwaga badacza [85,87,88].

Poprawnie sformułowany model matematyczny musi spełniać określone warunki. Podstawowym jest warunek istnienia jednoznacznie określonych równań składających się na ten model. Dotyczy to w szczególności modeli w postaci równań algebraicznych (dla układów statycznych) i modeli w skład, których wchodzi równania różniczkowe (w układach dynamicznych) (*). Równania algebraiczne opisujące ilościowo dany układ nazywamy równaniami stanu. W szczególności, dla układu elektrolitycznego równaniami stanu dla układów nie-redoksowych są bilanse: ładunkowy i stężeniowy; dla układów redoksowych dodatkowym równaniem stanu jest bilans elektronowy.

Postępowanie, którego celem jest ułożenie równania/równań wyjścia, można podzielić na kilka etapów, a mianowicie:

- ułożenie równań stanu (równań bilansowych),
- określenie zmiennych stanu,
- określenie wielkości wyjściowych,
- ułożenie równania (równań) wyjścia.

Wybór zmiennych stanu nie jest jednoznaczny. Określenie poszczególnych zmiennych modelu jako niezależne i zależne wynika w znacznej mierze od jego przeznaczenia, od możliwości pomiarowych, czy też od wygody obliczeń.

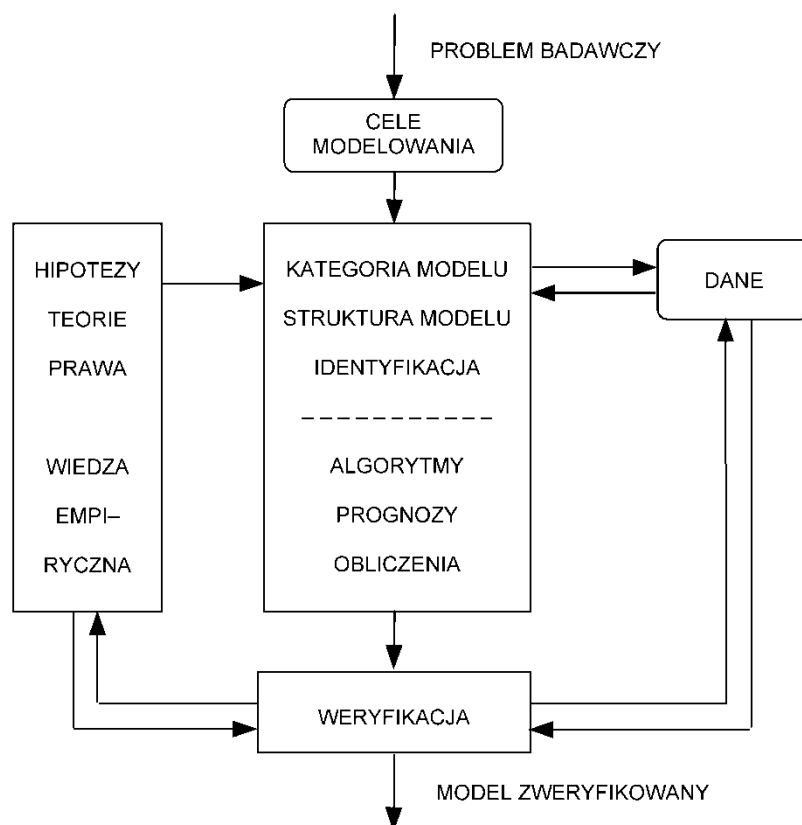
* W niniejszej pracy, termin układ dynamiczny będzie przypisany miareczkowaniu, w trakcie którego zachodzi zmiana objętości układu, w odróżnieniu od układu statycznego („batchowego”), gdzie taka zmiana nie zachodzi. Przypadek układu, w którym zachodzi rozpuszczanie osadu, można z b. dobrym przybliżeniem traktować jako przypadek układu statycznego.

3.3 Etapy modelowania matematycznego

W procesie rozwiązywania zadań za pomocą modelowania matematycznego można rozróżnić kilka podstawowych etapów, a mianowicie:

- sformułowanie celów modelowania,
- wybór kategorii modelu i określenie jego struktury,
- identyfikacja,
- algorytmizacja obliczeń,
- weryfikacja obliczeń

Oczywiście, wymienione etapy nie mogą być traktowane niezależnie. Na przykład, przy tworzeniu struktury modelu należy pamiętać o dostępności danych doświadczalnych i możliwościach pomiarowych, jak również zdawać sobie sprawę z ograniczoności algorytmów obliczeniowych. Tak, więc proces budowy modelu matematycznego ma charakter iteracyjny. Na przykład, stwierdzenie po jakimś etapie, niezgodności wyników z danymi doświadczalnymi lub z możliwościami obliczeniowymi, wymaga powrotu do odpowiedniego etapu wcześniejszego i modyfikacji jego założeń we właściwym kierunku. Iteracyjne sprzężenia między poszczególnymi etapami budowy modelu matematycznego ilustruje Rys 3.1



Rys. 3.1 Etapy budowy modelu matematycznego [35]

3.4 Budowa modeli matematycznych na podstawie praw zachowania

Równania bilansowe

Są dwie drogi tworzenia równań bilansowych:

- analityczna, wynikająca z ugruntowanej wiedzy teoretycznej o modelowanym zjawisku,
- empiryczna, poprzez zależności korelacyjne.

Stosowanie zależności empirycznych wynika z konieczności - a więc albo z braku odpowiedniej teorii, albo z jej zbytniego skomplikowania, co utrudnia (uniemożliwia) jej praktyczną użyteczność.

W dalszym ciągu zajmiemy się tworzeniem relacji równościowych na drodze analitycznej, przez wykorzystanie praw zachowania.

Układanie relacji bilansowych polega na bezpośrednim lub pośrednim bilansowaniu wybranych wielkości fizycznych podlegających prawom zachowania lub innym podstawowym prawom fizyki.

W systemach, w których mamy do czynienia z wielkościami materialnymi, bilansowaniu podlegają najczęściej wielkości, które podporządkowane są (bezpośrednio lub pośrednio) prawom zachowania masy, energii i ładunku. Stosowanie określonych zasad wymaga głębokiej znajomości modelowanych zjawisk.

Powszechność praw zachowania, na których opiera się fizyka klasyczna, jest podstawą formułowania analogii między różnorodnymi zjawiskami. Mimo ograniczonego zakresu wszelkich analogii, mają one olbrzymie znaczenie przy modelowaniu matematycznym. Na tej podstawie można, bowiem przenosić do innych dziedzin wiedzę z dziedzin dobrze znanych i bardziej podatnych do analizy i eksperymentu [89].

4. RÓWNOWAGI W ROZTWORACH WODNYCH

4.1 Wprowadzenie

Proste jony występują jako samodzielne indywidua jedynie w fazie gazowej (plazma wysokotemperaturowa). W roztworach wodnych, jony lub obojętne molekuly obdarzone momentem dipolowym tworzą akwakompleksy. Rozmiar i budowa akwakompleksu zależy od rozmiaru jonu (molekuly) i rozkładu gęstości jego ładunku. Z połączenia prostych jonów (molekul) powstają połączenia kompleksowe, o mniej lub bardziej złożonym składzie.

Połączenia kompleksowe tworzą kationy praktycznie wszystkich metali, jednak stosunkowo najtrwalsze są połączenia kompleksowe utworzone przez kationy metali grup przejściowych; kompleksy metali alkalicznych są z reguły znacznie słabsze [90]. Kompleksowanie metali można traktować, jako reakcje wymiany molekul rozpuszczalnika (tu: wody) na inne ligandy (L^{-n}).

W utworzonych kompleksach, np. typu ML_i^{+u-in} ($i = 1,2,\dots$), M^{+u} jest jonom centralnym, a ligandem L^{-n} – organiczny lub nieorganiczny anion bądź obojętne molekula ($n=0$). Tworzą się także kompleksy o bardziej złożonej postaci, przy czym w zapisie tych kompleksów cząsteczki wody są z reguły pominięte. Wśród anionów, najmniejszą tendencję do tworzenia kompleksów wykazują jony nadchloranowe. Zgodnie z teorią Lewisa, reakcje tworzenia kompleksów można uważać za reakcje kwasowo-zasadowe. Jony metali traktuje się na ogół jako wieloprotonowe kwasy z deficytem par elektronowych, które w wyniku oddziaływania z cząsteczkami wody tworzą rozpuszczalne hydroksokompleksy np. $Fe^{+3} + H_2O = FeOH^{+2} + H^{+1}$ lub osad, tu $Fe^{+3} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^{+1}$. Donorami elektronów są obojętne molekuly lub jony zawierające wolne pary elektronów przy atomach o wysokiej elektroujemności, np. N, O.

4.2. Parametry fizykochemiczne w układach równowagowych

4.2.1. Wpływ mocy jonowej na stałe trwałości kompleksów

Na wartości parametrów fizykochemicznych, takich jak stałe równowagi i współczynniki aktywności γ_i jonów $A_i^{z_i}$ występujących w roztworze, mają wpływ: moc jonowa (I) roztworu, stała dielektryczna (ϵ) i temperatura (T).

Wpływ jonów obecnych w roztworze na stałe trwałości kompleksów jest zróżnicowany [90,91]. Należy uwzględnić również efekt działania nie hydrolizujących soli na stałą dielek-

tryczną. Stałość mocy jonowej podczas miareczkowania próbuje się zachować poprzez dodatek odpowiedniego elektrolitu podstawowego np. KCl lub NaCl, do roztworów reagenta i analitu. Efekt ten okazuje się jednak niewystarczający w przypadkach obecności w badanej próbce soli hydrolizującej typu MeB_u (np. $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$) o dużych stężeniach.

4.2.2. Wpływ mocy jonowej, stałej dielektrycznej i temperatury na stałe trwałości

Moc jonową roztworu określa wzór [92]:

$$I = 0.5 \sum_{i=1}^k z_i^2 [A_i^{z_i}] \quad (4.1)$$

gdzie k – określa rodzaj jonów, $[A_i^{z_i}]$ – oznacza stężenie molowe jonu i -tego rodzaju o ładunku z_i .

Zależności współczynników aktywności od mocy jonowej przedstawia uogólniona postać równania Debey'a-Hückela (wzór Daviesa) [93-95]:

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}} - b_i I \quad (4.2)$$

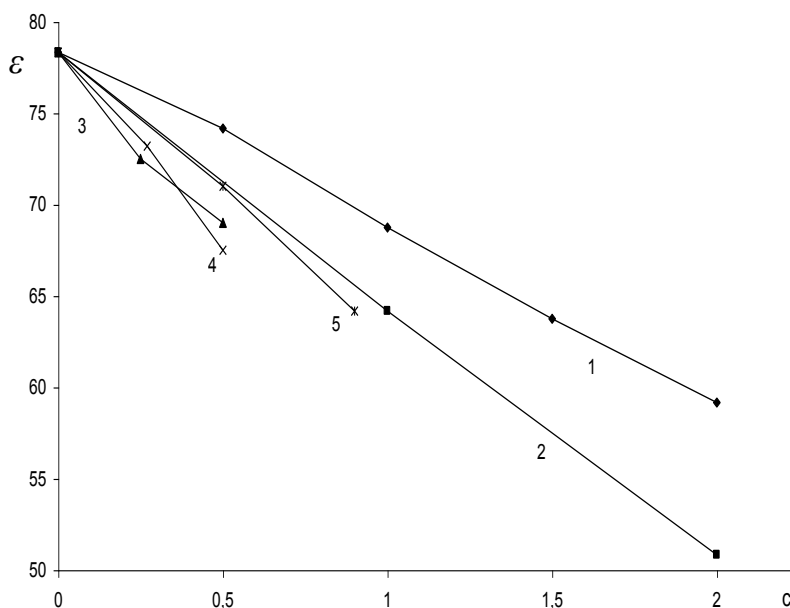
gdzie $A = 1.8249 \cdot 10^6 / D^3$

$B = 50.293 \cdot 10^9 / D$

$D = (\epsilon \cdot T)^{1/2}$

a_i – średnica hydratyzowanego jonu

Wzrost mocy jonowej roztworu powoduje obniżenie wartości stałej dielektrycznej, przy czym dla stężeń $c < 2$ mol/l elektrolitu zależność ta jest prostoliniowa [96], Rys. 4.1. Należy dodać, że powyższe zależności, określone na bazie teorii elektrolitów mocnych obowiązują w roztworach o niewielkich wartościach mocy jonowej i stają się nieadekwatne w roztworach stężonych elektrolitów.



Rys. 4.1 Zależność stałej dielektrycznej od stężenia dla roztworów: 1 - KCl; 2 - BaCl₂; 3 - HCl; 4 - NaOH; 5 - MgCl₂ [96]

W rezultacie, ze wzrostem I wartość γ_i przechodzi zwykle przez minimum, po czym rośnie wraz z I i może przekroczyć wartość 1.0 (tabela 4.1).

Tabela 4.1 Zależność współczynnika aktywności jonów wodorowych od mocy jonowej roztworu [97]

I mol/l	0.01	0.04	0.09	0.16	0.25	0.36	0.49	0.64	0.81	1.00
$\gamma_H (T=25^\circ\text{C})$	0.911	0.862	0.839	0.835	0.846	0.869	0.904	0.948	1.00	1.06

Zmiany te wpływają także na zawartość poszczególnych form kompleksowych w roztworze elektrolitu i na zmianę stałych dysocjacji kwasów [5,98-100].

Od mocy jonowej roztworu, zależy również wyrażenie związane z potencjałem dyfuzyjnym E_d elektrody membranowej, które wchodzi w skład równania Nikolskiego [101] na siłę elektromotoryczną (E) ogniwa

$$E = A + E_d + \frac{\vartheta}{z_i} \cdot \log \left(\{X_i\} + \sum_{j \neq i} k_{ij} \cdot \{X_j\}^{z_i/z_j} \right) \quad (4.3)$$

gdzie A – stała charakterystyczna dla danego układu elektrod: wskaźnikowej względem jonu X_i o aktywności $\{X_i\}$ i porównawczej;

ϑ – odpowiednik wyrażenia $RT \cdot \ln 10 / F$ we wzorze Nernsta (R – stała gazowa, T – temperatura,

F – stała Faraday'a);

{ X_j } – aktywność interferującego jonu X_j ($j \neq i$);

k_{ij} – potencjometryczny współczynnik selektywności X_j względem X_i .

$$E_d = j_H [H^{+1}] + j_{OH} [OH^{-1}] \quad (4.4)$$

jest sumą składowych potencjału dyfuzyjnego, związanych z H^{+1} i OH^{-1} o stężeniach $[H^{+1}]$ i $[OH^{-1}]$; j_H i j_{OH} są tu współczynnikami proporcjonalności.

Wartości j_H i j_{OH} zmniejszają się ze wzrostem mocy jonowej roztworu. I tak, dla 0.01 mol/l HCl, $E_d=1$ mV przy $I=0.5$ mol/l natomiast dla $I=2$ mol/l $E_d=0.2$ mV. Dlatego, zgodnie z zaleceniem IUPAC, wyznaczanie stałych równowagi należy wykonywać przy $I \approx 2$ mol/l [98,99].

Stwierdzono ponadto, że stężone elektrolity wpływają również na przebieg krzywych miareczkowania potencjometrycznego. Otrzymane krzywe charakteryzują się większym załamaniem w okolicach punktu przegięcia, co jest korzystne z analitycznego punktu widzenia, zwłaszcza w przypadku miareczkowania słabych zasad [102].

4.2.3. Wpływ temperatury

Zależność entalpii swobodnej (ΔG) reakcji chemicznej np. tworzenia kompleksu od jego stałej trwałości (K) przedstawia wzór:

$$\Delta G = -2.303 \cdot R \cdot T \cdot \log K \quad (4.5)$$

Z drugiej strony, entalpia swobodna wyrażona jest poprzez różnicę entalpii i składowej entropowej:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (4.6)$$

Wynika stąd, że tworzeniu kompleksu sprzyja ujemna zmiana entalpii oraz dodatnia zmiana entropii. Williams [103] stwierdził, że przeważa człon entropowy, gdy mamy do czynienia z ligandami anionowymi; w przypadku ligandów neutralnych jest odwrotnie. Ze wzorów (4.5) i (4.6) wynika, że niemożliwe jest obliczenie członów związanych z entalpią i entropią z pomiaru stałych trwałości dla jednej tylko temperatury. Z zależności stałych trwałości od temperatury można w zasadzie obliczyć entalpię i entropię, ale otrzymane stąd wyniki są niezbyt dokładne. Zaleca się równoczesne wykonanie pomiarów kalorymetrycznych w celu obliczenia tych funkcji termodynamicznych [91].

5. MIARECZKOWANIE POTENCJOMETRYCZNE

5.1. Krzywe miareczkowania potencjometrycznego

Potencjometryczne metody analizy są stosowane w badaniach kompleksów utworzonych w roztworach wodnych. Metody te nie zaburzają równowag istniejących w roztworze i pozwalają selektywnie i z dość dużą dokładnością oznaczyć małe stężenia określonych składników. Dużą zaletą tych metod jest fakt, że nie są one czasochłonne i nie wymagają kosztownej aparatury pomiarowej.

Miareczkowanie potencjometryczne polega na pomiarze różnicy potencjałów między elektrodą wskaźnikową i elektrodą porównawczą po każdorazowym dodaniu kolejnych porcji titranta. Elektrodę wskaźnikową dobiera się tak, aby reagowała na zmiany stężenia składnika oznaczanego lub reagenta w titrancie, zachodzące podczas miareczkowania. Od reagenta zawartego w titrancie oczekuje się, by reagował ilościowo i stechiometrycznie ze składnikiem badanym. Jest pożądane (korzystne), gdy zależność pomiędzy E a $\log[X]$ (w szczególności E od pH) otrzymana w wyniku kalibracji, jest liniowa w rozważanym zakresie stężeń składnika X lub jonów wodorowych. Miareczkowanie, w którym wartością mierzoną jest pH , nosi nazwę miareczkowania pehametrycznego, a odpowiednie krzywe zależności pH od objętości titranta V noszą nazwę krzywych miareczkowania pehametrycznego.

Dane miareczkowania $\{(V_j, Y_j) \mid j = 1, \dots, N\}$ rozmieszczają się wzdłuż krzywych o równaniu ogólnym

$$Y = Y(V) \quad (5.1)$$

gdzie V jest objętością titranta, Y - wskazaniem przyrządu pomiarowego ($Y=E$ lub $Y=pH$). Potencjometryczne krzywe miareczkowania przybierają najczęściej kształt sigmoidalny (ang. *S-shaped curve*). Kształt segmentowy (w postaci odcinków prostych) mają niektóre krzywe miareczkowania w układach redoksowych, jak również krzywe w przekształconych układach współrzędnych, np. w metodach Grana [104,105]. Innym przykładem krzywej jest krzywa zależności pH od V otrzymana w wyniku pehametrycznego miareczkowania $As(III)$ za pomocą roztworu I_2 w KI w zbuforowanym układzie [47].

Krzywe segmentowe otrzymuje się w miareczkowaniach konduktometrycznych, spektrofotometrycznych i pH -statycznych, w których odpowiedź analityczna Y w funkcji $Y = f(V)$, V - objętość titranta, jest proporcjonalna do stężenia reagenta lub produktu reakcji.

Zmiana E lub pH w pobliżu punktu równoważnikowego jest podstawą określenia tego punktu i wyznaczenia zawartości składników badanych, znajdujących się w roztworze. Określenie punktu równoważnikowego (V_r, Y_r) dokonuje się poprzez zastosowanie technik graficznych lub numerycznych. Tak

zwane wykresy Grana są rodzajem transformacji danych otrzymanych metodą potencjometryczną do postaci krzywych segmentowych.

Krzywe miareczkowania formułuje się na podstawie bilansów i stałych równowagi wiążących określone składniki tych bilansów, z wykorzystaniem pełnej wiedzy fizykochemicznej o układzie badanym. Uzyskujemy wtedy najpełniejszy obraz zmian zachodzących w trakcie miareczkowania i możliwość doboru najlepszych *a priori* warunków dla analizy.

Najczęstszym i najprostszym przypadkiem miareczkowań potencjometrycznych są krzywe miareczkowania dla układów, w których przebiegają reakcje kwasowo – zasadowe. Wykazano przy tym, że równanie określające zależność

$$V = V(\text{pH}) \quad (5.2)$$

ma stosunkowo prostszą postać niż zależność funkcyjna

$$\text{pH} = \varphi(V) \quad (5.3)$$

Z monotoniczności funkcji (5.2) wynika, że $V = V(\text{pH})$ i $\text{pH} = \varphi(V)$ są wzajemnie jednoznaczne.

Wielkością określającą stopień zaawansowania reakcji między analitem A (zawartym w tytancie (D)), a reagentem B (zawartym w titrancie (T)), jest tzw. ułamek zmiareczkowania Φ . Φ jest wielkością bezwymiarową, będącą ilorazem liczby mmoli B i A

$$\Phi = n_B/n_A \quad (5.4)$$

Jeśli V ml C mol/l roztworu składnika B dodano do V_0 mL C_0 mol/L roztworu składnika A, to $n_B = CV$, $n_A = C_0V_0$, a stąd

$$\Phi = CV/(C_0V_0) \quad (5.5)$$

5.2. Warunki miareczkowań potencjometrycznych (pehametrycznych)

Wartości zmiennych V i Y , z którymi mamy do czynienia w miareczkowaniu potencjometrycznym, podlegają z reguły procesom stochastycznym, związanym z błędami przypadkowymi, zaś wartości pomiarowe Y mogą być także źródłem błędów systematycznych. Na błędy te składają się czynniki związane między innymi:

- z doбором odpowiedniego titranta do określonego oznaczenia
- składem titranta
- czynnikami natury instrumentalnej i kinetycznej, związane z: a) selektywnością elektrody wskaźnikowej, b) szybkością reakcji między titrantem a składnikiem oznaczanym, c) czasem odpowiedzi elektrody na zmiany zachodzące w układzie badanym, d) odtwarzalnością potencjału elektrody wskaźnikowej i porównawczej.

Znaczenie powyższych czynników jest bardzo ważne w miareczkowaniach zautomatyzowanych. Wielofunkcyjne aparaty do analizy miareczkowej pozwalają zgromadzić dużą liczbę danych. Miareczkowanie stanowiące zorganizowany sposób mieszania roztworów, należy przeprowadzić w warunkach izotermicznych, w sposób najbardziej zbliżony do kwazystatycznego, tj. będącego sekwencją stanów równowagi, osiągniętych każdorazowo po dodaniu kolejnych porcji titranta.

5.3. Metoda I i II Grana oraz zmodyfikowana metoda I Grana

Metody Grana [104,105] od ponad 60 lat są znane w środowisku naukowym. Ich popularność wynika przede wszystkim z ich prostoty, efektywności i możliwości szerokiego zastosowania. Chociaż chronologicznie metoda II Grana [105] jest młodszą od metody I Grana [104], to właśnie metoda I Grana może być wyprowadzona w oparciu o metodę II Grana i taki właśnie sposób przedstawienia obu metod został przyjęty w niniejszej pracy.

Zastąpienie bardziej wyrafinowanego wzoru zawartego w metodzie I Grana przez jego mniej elegancki odpowiednik z metody II Grana jest ściśle związane z faktem, iż równania wyprowadzone dla metody I Grana zostały zaprezentowane w zbyt uproszczonej formie. Konsekwencją tego były duże błędy uzyskiwane przy wyznaczeniu V_r tą metodą szczególnie, gdy do obliczenia wykorzystywano objętości V_j leżące bardzo blisko V_r . Radzono sobie z tymi niedogodnościami związanymi z metodą I Grana przez zmniejszanie dodawanych objętości titranta $\Delta V_{j,j+1} = V_{j+1} - V_j$ tak, aby spełniały one warunek $x_j' = (V_{j+1} - V_j) / |V_r - V_j| \ll 1$. Niestety, towarzyszyło temu zwiększanie się błędu względnego dodatku titranta $\delta V / \Delta V_{j,j+1}$ oraz błędu względnego wartości mierzonej $\delta Y / \Delta Y_{j,j+1}$ (δV i δY oznaczają najmniejsze różnice w odczycie V i Y). Obie te wielkości zwiększają się dla małych wartości $\Delta V_{j,j+1}$ i $\Delta Y_{j,j+1}$.

Metoda I Grana daje bardziej dokładne wyniki, jeżeli maksymalna wartość V_j użyta do obliczeń V_r odpowiada relatywnie wysokiej wartości x_j' . Ten warunek jest spełniony w zmodyfikowanej metodzie I Grana [39,62], która umożliwia zastosowanie porcji titranta o większej objętości $\Delta V_{j,j+1}$. Wielką zaletą zmodyfikowanej metody I Grana (w porównaniu z metodą II Grana) jest możliwość obliczenia wartości V_r bez określania *a priori* prawdziwej wartości nachylenia (θ) krzywej zależności E od pX charakterystycznej dla X -selektywnej elektrody wskaźnikowej. Jednakże wady metody I Grana (w jej pierwotnej wersji) zdecydowały, że właśnie metoda II Grana jest częściej używana w praktycznych pomiarach. Problemy pojawiające się z wyznaczeniem wartości nachylenia (θ) są najczęściej pokonywane przez obliczenie tej war-

tości na podstawie wzoru Nernsta ($\mathcal{E} = RT/F \cdot \ln 10$); takie przybliżenie oczywiście często nie jest poprawne.

5.3.1. Metoda II Grana

Zasada, na której opiera się metoda II Grana [105] zostanie wyjaśniona na przykładzie miareczkowania V_0 ml roztworu HCl o stężeniu C_0 mol/l za pomocą V ml roztworu NaOH o stężeniu C mol/l. Korzystając z bilansów: ładunkowego i stężeniowych oraz równania $C_0 \cdot V_0 = C \cdot V_r$ otrzymano wzór:

$$(V_0 + V) \cdot ([H^+] - [OH^-]) = C \cdot (V_r - V) \quad (5.6)$$

Następnie dla $[H^+] \gg [OH^-]$ („obszar kwaśny”), czyli dla $V < V_r$ uzyskano równanie

$$G_a = (V_0 + V) \cdot 10^{-pH} = a \cdot (V_r - V) \quad (a = C \cdot \gamma_H), \quad (5.7)$$

a dla $[H^+] \ll [OH^-]$ („obszar zasadowy”), czyli dla $V > V_r$ uzyskano równanie

$$G_b = (V_0 + V) \cdot 10^{pH} = b \cdot (V - V_r) \quad (b = C / (K_w \cdot \gamma_H)), \quad (5.8)$$

gdzie γ_H to współczynnik aktywności jonów wodorowych. Jak widać, w niniejszych rozważaniach, przyjęto, że pH jest funkcją aktywności, a nie stężenia jonów wodorowych. Wyrażenia po prawej stronie równań (5.7) i (5.8) są liniowe; to znaczy, że wyrażenia na G_a i G_b są także liniowe. Równania (5.7) i (5.8) są podstawą metody II Grana.

Równania odnoszące się do różnych zakresów V ($V < V_r$ lub $V > V_r$) umożliwiają wybór punktów (V_j , pH_j) z krzywej miareczkowania do obliczenia wartości V_r . Warto tu dodać, że tylko opcja $V < V_r$ jest wskazana ze względu na ograniczony zakres pH, w którym elektroda szklana charakteryzuje się liniową zależnością między E a pH wyrażoną wzorem

$$E = E_{OH}^* - \mathcal{E} \cdot pH \quad (5.9)$$

Zmiany \mathcal{E} , $\mathcal{E} = \mathcal{E}(pH)$, obserwowane przy wyższych wartościach pH, spowodowane są głównie przez kwasowo-zasadowe właściwości powierzchniowych grup $\equiv Si-O-H$ i interferencyjne działanie innych kationów. Dlatego dalsze rozważania prowadzone będą jedynie dla przedziału V , w którym $V < V_r$.

W określonym obszarze pX , potencjał E elektrody jonoselektywnej jest wyrażony liniowym równaniem

$$E = E_{OX}^* \pm (\mathcal{E}/u) \cdot pX \quad (5.10)$$

(„+“ dla anionów, „-“ dla kationów) gdzie E_{OX}^* jest zakładaną wielkością stałą w rozważanym układzie pomiarowym, $pX = -\log(x)$, $x = \gamma_X \cdot [X]$ jest aktywnością jonu X , $u = 1, 2, \dots$. Dla $X = H^+$ ($u = 1$) otrzymuje się równanie (5.9). Z równań (5.7) i (5.9) otrzymujemy równanie $pH = (E_{OH}^* - E)/\mathcal{E}$ a stąd

$$G_a^* = (V_0 + V) \cdot 10^{E/\mathcal{E}} = a^* \cdot (V_r - V) \quad (a^* = C \cdot \gamma_H \cdot 10^{E_{OH}^*/\mathcal{E}}) \quad (5.11)$$

Chociaż każdy ze składników a i a^* ma zdefiniowane znaczenie (równania (5.7) i (5.11)), to ich wartości mogą być też dobrane arbitralnie. Wartości a i a^* mają wpływ na wielkość skali na osi rzędnych. Wartości tych składników są stałe przy spełnieniu założenia stałości temperatury i mocy jonowej.

Jeżeli rozpatrzony zostanie teraz układ, w którym osad AgX scharakteryzowany iloczynem rozpuszczalności $K_{\text{soX}} = [\text{Ag}^+][\text{X}^-]$, powstaje w trakcie miareczkowania V_0 ml roztworu NaX ($\text{X}^- = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) o stężeniu C_0 mol/l za pomocą V ml AgNO_3 o stężeniu C mol/l, uzyskane zostanie przybliżone równanie

$$C \cdot (V_r - V) = (V_0 + V) \cdot ([\text{X}^-] - [\text{Ag}^+]) \quad (5.12)$$

Przybliżenie wynika z faktu pominięcia kompleksów AgX_i^{+u-i} i $\text{Ag}(\text{OH})_j^{+u-j}$ ($i, j = 1, 2, \dots$), patrz Rys. 5.1.

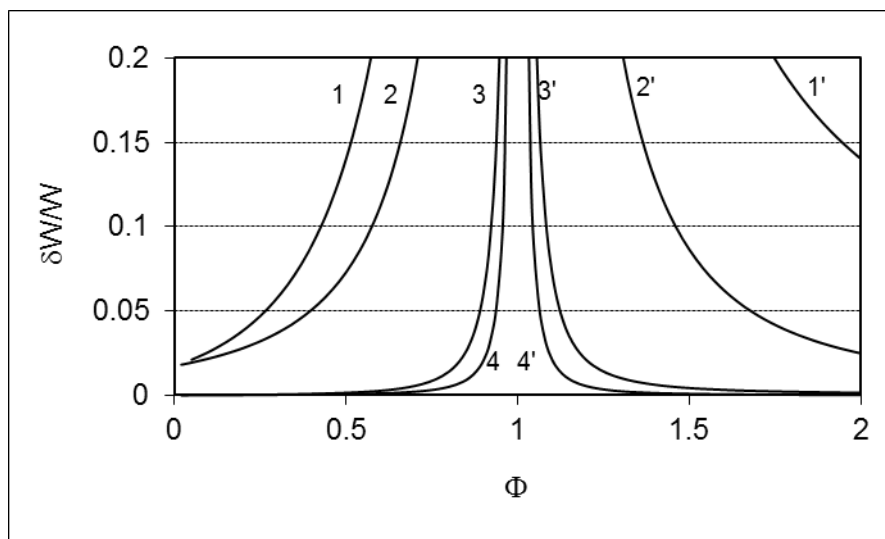
Gdy $[\text{Ag}^+] \ll [\text{X}^-]$ można równanie (5.12) przekształcić do postaci

$$(V_0 + V) \cdot 10^{-\text{pX}} = a_{\text{X}} \cdot (V_r - V) \quad (5.13)$$

gdzie $a_{\text{X}} = C \cdot \gamma_{\text{X}}$, $\text{pX} = -\log(x)$, $x = \gamma_{\text{X}} \cdot [\text{X}^-]$ jest aktywnością jonów X^- . Wartość pX może być rejestrowana za pomocą odpowiedniej elektrody jonoselektywnej. Podstawiając $E = E_{\text{OX}}^* + 9 \cdot \text{pX}$ (przy $u=1$), otrzymujemy wzór

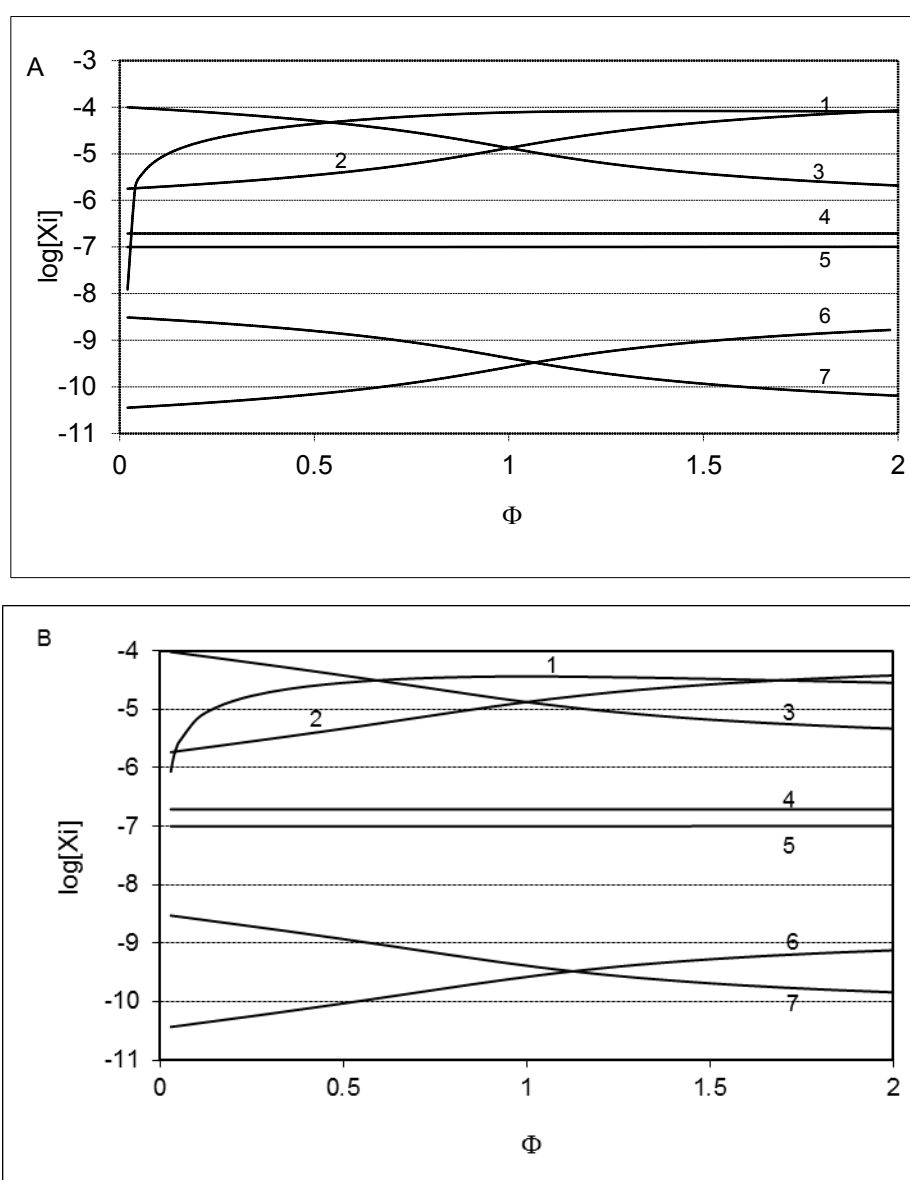
$$(V_0 + V) \cdot 10^{-E/9} = a^* \cdot (V_r - V) \quad (a^* = C \cdot \gamma_{\text{X}} \cdot 10^{E_{\text{OX}}^* / 9}) \quad (5.14)$$

stosowany, gdy E jest wielkością rejestrowaną.



Rys. 5.1 Wykres zależności $\delta W/W$ od Φ ; $W = |C(V_r - V)/(V_0 + V)|$, $\delta W = |y - [\text{Ag}^+]|$ dla $V < V_r$ lub $\delta W = |y + [\text{Cl}^-]|$ dla $V > V_r$, gdzie $y = \sum_{i=2}^4 (i-1)[\text{AgCl}_i] - \sum_{j=2}^3 (j-1)[\text{Ag}(\text{OH})_j]$; $C_0 = 10^{-4}$ mol/l, $C = 10^{-4}$ mol/l (krzywe 1,1'); $C_0 = 10^{-4}$ mol/l, $C = 10^{-3}$ mol/l (krzywe 2,2'); $C_0 = 10^{-3}$ mol/l, $C = 10^{-3}$ mol/l (krzywe 3,3'); $C_0 = 10^{-3}$ mol/l, $C = 10^{-2}$ mol/l (krzywe 4,4') [39].

Ważność przybliżenia w równaniu (5.12) dla $X^{-1} = \text{Cl}^{-1}$ można sprawdzić w oparciu o analizę równowagową przeprowadzoną w oparciu o: bilanse (stężeniowe, ładunkowy i elektronowy) i stałe równowagi. Dla układu, w którym miareczkujemy V_0 ml roztworu NaCl o stężeniu C_0 mol/l za pomocą V ml roztworu AgNO_3 o stężeniu C mol/l, można sformułować bilanse zawierające wszystkie rozpuszczalne indywidua AgCl_i^{+1-i} ($i=1,2,3,4$; $\log K_i = 3.04, 5.24, 5.04, 6.14$) i $\text{Ag}(\text{OH})_i^{+1-i}$ ($i=1,2,3$; $\log K_i^{\text{OH}} = 2.3, 3.6, 4.8$) i osad **AgCl** ($\text{p}K_{\text{so}} = 9.75$), patrz Rys. 5.2 (wykresy dla $\text{Ag}(\text{OH})_2^{-1}$, $\text{Ag}(\text{OH})_3^{-2}$, AgCl_3^{-2} i AgCl_4^{-3} znajdują się poniżej ramki wykresu).



Rys. 5.2 Krzywe zależności $\log[X_i]$ od Φ dla różnych indywiduów X_i ($i=1,\dots,7$) dla (A) $C_0 = 10^{-4}$ mol/l, $C = 10^{-3}$ mol/l i (B) $C_0 = 10^{-4}$ mol/l, $C = 10^{-4}$ mol/l; 1 – **AgCl** (osad); 2 – Ag^{+1} ; 3 – Cl^{-1} ; 4 – **AgCl** (kompleks rozpuszczalny); 5 – H^{+1} ; 6 – **AgOH**; 7 – AgCl_2^{-1} [39].

Metoda Grana może być wykorzystywana także do miareczkowań kompleksometrycznych. Przy założeniu, że $[M] \gg \sum_j [M(OH)_j]$ (to założenie często jest ważne przy niskich pH), wykorzystaniu bilansów stężeniowych (z użyciem oznaczeń stosowanych dla warunkowych stałych trwałości); $[M] + [ML^*] = C_0 \cdot V_0 / (V_0 + V_L)$, $[L^*] + [ML^*] = C_L \cdot V_L / (V_0 + V_L)$ i równań: $C_0 \cdot V_0 = C_L \cdot V_r$, $E = E_0^* - (9/u) \cdot pM$, dla $V_L < V_r$ i $[M] \gg [L^*]$, otrzymano równanie:

$$(V_0 + V_L) \cdot 10^{uE/9} = a_M^* \cdot (V_r - V_L) \quad (5.15)$$

odpowiednie do oznaczeń wykonywanych z użyciem M-selektywnej elektrody.

Równania (5.7), (5.11), (5.14) i (5.15) stanowią podstawę do wyznaczenia wartości V_r zgodnie z metodą II Grana. Warto zauważyć, że wszędzie tam gdzie wartością rejestrowaną jest E , znajomość prawdziwej wartości 9 jest niezbędna.

Równanie krzywej miareczkowania, odpowiadającej miareczkowaniu objętości V_L ml słabego kwasu HL o stężeniu C_0 mol/l za pomocą NaOH o stężeniu C mol/l, (określane jako równanie Hofstee [106]), zostało przekształcone do postaci:

$$V_r - V = V[H^+]/k_1 + (V_L + V)([H^+]/k_1 + 1)([H^+] - K_w/[H^+])/C \quad (5.16)$$

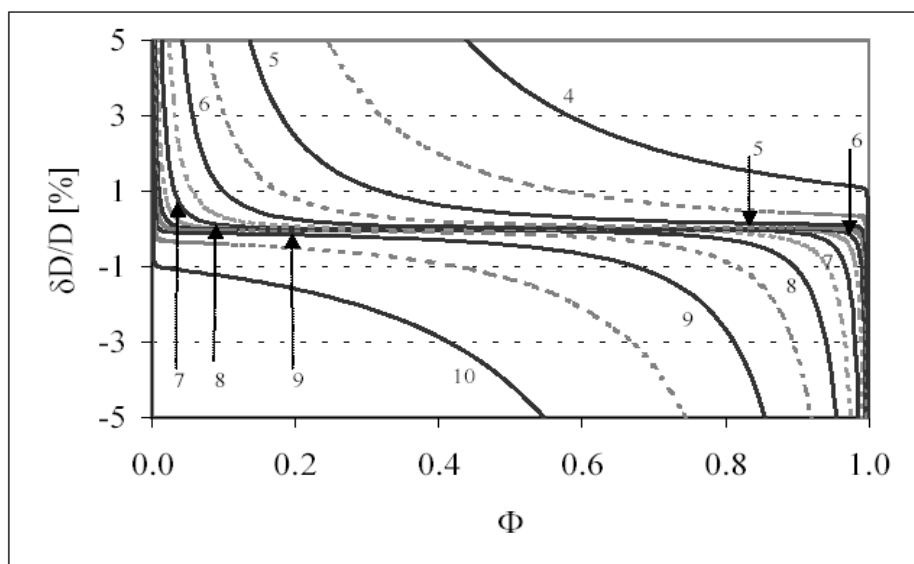
Jeżeli oznaczymy jako: $D = V_r - V$ i $\delta D = (V_L + V)([H^+]/k_1 + 1)([H^+] - K_w/[H^+])/C$. Na podstawie Rys. 5.3 można zdefiniować wartości pK_i i V , w których uproszczone równanie

$$V_r - V = V[H^+]/k_1 \quad (5.17)$$

jest ważne w obrębie założonego obszaru tolerancji $(\delta D)/D \ll 1$; dla umiarkowanie słabych kwasów $5 < pK_i < 9$. Wtedy równanie (5.17) można zapisać w formie

$$V \cdot 10^{-pH} = a \cdot (V_r - V) \quad (a = \gamma_H \cdot k_1) \quad (5.18)$$

dostosowanej do metody II Grana. Oczywiście miareczkowanie musi przebiegać przy stałej mocy jonowej układu. Jak widać z Rys. 5.3, zastosowanie metody II Grana wymaga niekiedy odrzucenia pewnych danych (V_j , pH_j) otrzymanych z miareczkowań.



Rys. 5.3 Zależność $\delta D/D$ [%] od Φ dla różnych wartości $pK_1 = -\log K_1$ dla $V_0 = 100$ ml $C_0 = 0.01$ mol/l HL, $C = 0.1$ mol/l NaOH. Liczby przy krzywych odnoszą się do odpowiednich wartości pK_1 [39].

5.3.2. Oryginalna i zmodyfikowana metoda I Grana

Z równania (5.7) można otrzymać wzór:

$$\ln 10 \cdot \text{pH} = \ln(V_0 + V) - \ln(V_r - V) - \ln a \quad (5.19)$$

Dla dowolnych kolejnych dwóch punktów: (V_j, pH_j) i $(V_{j+1}, \text{pH}_{j+1})$, otrzymanych w trakcie miareczkowania pH-metrycznego, można zapisać

$$\ln 10 \cdot \text{pH}_j = \ln(V_0 + V_j) - \ln(V_r - V_j) - \ln a \quad \text{ i } \quad \ln 10 \cdot \text{pH}_{j+1} = \ln(V_0 + V_{j+1}) - \ln(V_r - V_{j+1}) - \ln a$$

a stąd

$$\ln 10 \cdot (\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j) = \ln \left(\frac{V_0 + V_{j+1}}{V_0 + V_j} \right) - \ln \left(\frac{V_r - V_{j+1}}{V_r - V_j} \right) \quad (5.20)$$

Podstawiając równania: $V_0 + V_{j+1} = V_0 + V_j + V_{j+1} - V_j$ i $V_r - V_{j+1} = V_r - V_j - (V_{j+1} - V_j)$ do równania (5.20), uzyskuje się:

$$\ln 10 \cdot (\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j) = \ln(1 + x_j) - \ln(1 - x_j') \quad (5.21)$$

gdzie

$$x_j = (V_{j+1} - V_j)/(V_0 + V_j) \quad \text{ i } \quad x_j' = (V_{j+1} - V_j)/(V_r - V_j) \quad (5.22)$$

Dalsze przekształcanie równania (5.21) wymaga przyjęcia pewnego przybliżenia. W oryginalnej pracy poświęconej metodzie I Grana, to przybliżenie miało postać

$$\ln(1 + x) \cong x \quad (5.23)$$

i było pierwszym elementem rozwinięcia szeregu Maclaurina:

$$f_{\infty}(x) = \ln(1+x) = \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \cdot \frac{x^{j+1}}{j+1} \quad (5.24)$$

Przybliżenie (5.23) spełnia swoją rolę tylko dla $|x| \ll 1$, natomiast zmodyfikowana metoda I Grana oparta na przybliżeniu wprowadzonym przez Michałowskiego [62]

$$\ln(1+x) \cong x/(1+x/2) \quad (5.25)$$

nie wymaga takich ograniczeń. Przybliżenie (5.25) zostało formalnie wyprowadzone w oparciu o dwa pierwsze elementy rozwinięcia (5.24) tj. $\ln(1+x) \cong x - x^2/2 = x \cdot (1-x/2) = x \cdot (1-x^2/4)/(1+x/2) \cong x/(1+x/2)$, (ważne w przypadku $|x| \ll 1$). W tabeli 5.1 można zobaczyć, że dla $x \leq 0.4$ różnica między $\ln(1+x)$ a $x/(1+x/2)$ jest mniejsza niż 1%, natomiast różnica między $\ln(1+x)$ a x (związanym z oryginalną wersją metody I Grana) wynosi ok. 19%. Dla $x = 1$ te różnice wynoszą odpowiednio 4% i 44%. To oznacza, że warunek $|x| \ll 1$ nie musi być tak rygorystycznie przestrzegany w zmodyfikowanej metodzie Grana. Świadczy to także o większej wiarygodności przybliżenia (5.25). Porównując dla $x=1$ ($\ln 2 = 0.69315$) wartości uzyskane z równania (5.25) ($-\delta_2 = 3.82$ dla $x = 1$, tabela 5.1) z coraz dłuższymi rozwinięciami

szeregu Maclaurina $f_n(1) = \sum_{j=0}^{n-1} \frac{(-1)^j}{j+1}$ można stwierdzić, że dopiero równanie (5.24) składające się z 19 elementów jest obarczone mniejszym błędem niż przybliżenie (5.25). Wartości równania (5.24) dla $x=1$ składającego się z kolejnych członów zostały pokazane w tabeli 5.2.

Tabela 5.1 Błąd [%] związany z przybliżeniami (5.23) i (5.25); $\delta_k(x) = f_k(x)/\ln(1+x) - 1$; $f_1(x) = x$, $f_2(x) = x/(1+x/2)$

x	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
δ_1 [%]	2.5	4.9	9.7	14.3	18.9	23.3	27.6	31.9	36.1	40.2	44.2
$-\delta_2$ [%]	0.02	0.07	0.27	0.57	0.93	1.34	1.80	2.28	2.78	3.30	3.82

Tabela 5.2 Wartości dla $\delta = f_n(1)/\ln 2 - 1$ [%] obliczone dla różnej ilości składników będących rozwinięciem w szereg wyrażenia $\ln(1+x)$ dla $x = 1$; $f_n(1) = \sum_{j=0}^{n-1} \frac{(-1)^j}{j+1}$

n	1	2	...	9	10	...	18	19	...
$f_n(1)$	1	0.5	...	0.7456	0.6456	...	0.6661	0.7188	...
δ_n [%]	44.2	-27.9	...	7.6	-6.9	...	-3.9	3.7	...

Po podstawieniu równań: (5.22) i (5.23) do wzoru (5.21) otrzymano

$$(\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j) \cdot \ln 10 \cong x_j + x_j'$$

$$y_j \cong \alpha \cdot (V_r - V_j) + \varepsilon_j \quad (5.26)$$

gdzie

$$y_j = (V_0 + V_j)^{-1} \cdot (V_{j+1} - V_j) / (\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j), \alpha = \ln 10 / (V_0 + V_r) \quad (5.27)$$

natomiast ε_j oznacza błąd przypadkowy.

Z kolei podstawiając równania (5.22) i (5.25) do równania (5.21) otrzymano

$$\ln 10 \cdot (\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j) = \frac{(V_{j+1} - V_j) / (V_0 + V_j)}{1 + 0.5 \cdot (V_{j+1} - V_j) / (V_0 + V_j)} + \frac{(V_{j+1} - V_j) / (V_r - V_j)}{1 - 0.5 \cdot (V_{j+1} - V_j) / (V_r - V_j)} \quad (5.28)$$

$$\ln 10 \cdot \frac{\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j}{V_{j+1} - V_j} = \frac{1}{V_0 + V_j^m} + \frac{1}{V_r - V_j^m} \quad (5.29)$$

gdzie

$$V_j^m = (V_j + V_{j+1}) / 2 \quad (5.30)$$

Po dalszych transformacjach równania (5.29) otrzymujemy

$$Y_j = \alpha \cdot (V_r - V_j^m) + \varepsilon_j \quad \alpha = \ln 10 / (V_0 + V_r) \quad (5.31)$$

gdzie

$$Y_j = (V_0 + V_j^m)^{-1} \cdot (V_{j+1} - V_j) / (\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j) \quad (5.31a)$$

Równanie (5.31) może być zapisane w formie równania regresji liniowej

$$Y_j = \beta - \alpha \cdot V_j^m + \varepsilon_j \quad (j = 1, \dots, N) \quad (5.32)$$

gdzie: $\beta = \alpha \cdot V_r$, N jest liczbą punktów eksperymentalnych (V_j , pH_j). Parametry α i β z równania (5.32) mogą być obliczone metodą najmniejszych kwadratów zastosowaną do sumy:

$$SS = \sum_{j=1}^N (Y_j - \beta + \alpha \cdot V_j^m)^2 \quad (5.33)$$

Po minimalizacji obliczymy wynik korzystając z równania $V_r = \beta / \alpha$.

Stosując podobną procedurę do równania (5.17) otrzymamy

$$\ln 10 \cdot \text{pH} = \ln V - \ln(V_r - V) - \ln a$$

$$\text{pH}_j \cdot \ln 10 = \ln V_j - \ln(V_r - V_j) - \ln a \quad \text{i} \quad \text{pH}_{j+1} \cdot \ln 10 = \ln V_{j+1} - \ln(V_r - V_{j+1}) - \ln a$$

$$(\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j) \cdot \ln 10 = \ln(V_{j+1} / V_j) - \ln((V_r - V_{j+1}) / (V_r - V_j)) \quad (5.34)$$

Podstawiając $V_{j+1} = V_j + V_{j+1} - V_j$ i $V_r - V_{j+1} = V_r - V_j - (V_{j+1} - V_j)$, do równania (5.34) otrzymamy:

$$(\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j) \cdot \ln 10 = \ln \left(1 + \frac{V_{j+1} - V_j}{V_j} \right) - \ln \left(1 - \frac{V_{j+1} - V_j}{V_r - V_j} \right)$$

$$(\text{pH}_{j+1} - \text{pH}_j) \cdot \ln 10 = \frac{(V_{j+1} - V_j) / V_j}{1 + 0.5 \cdot (V_{j+1} - V_j) / V_j} + \frac{(V_{j+1} - V_j) / (V_r - V_j)}{1 - 0.5 \cdot (V_{j+1} - V_j) / (V_r - V_j)}$$

i ostatecznie

$$(V_j^m)^{-1} \cdot (V_{j+1} - V_j) / (pH_{j+1} - pH_j) = \alpha \cdot (V_r - V_j^m) \quad \alpha = \ln 10 / V_r \quad (5.35)$$

gdzie V_j^m jest wyrażone równaniem (5.30). Jeżeli weźmiemy dwa kolejne punkty (V_j, E_j) i (V_{j+1}, E_{j+1}) , z równań (5.15) i (5.25) otrzymamy relację

$$(V_0 + V_j^m)^{-1} \cdot (V_{j+1} - V_j) / (E_{j+1} - E_j) = -\alpha^* \cdot (V_r - V_j^m) + \varepsilon_j \quad \alpha^* = \ln 10 \cdot (u/\vartheta) / (V_0 + V_r) \quad (5.36)$$

Równania (5.35) i (5.36) oraz związane z nimi równania wyprowadzone z innych równań (5.11), (5.14) i (5.15) z użyciem przybliżenia (5.25) nie są obciążone błędami grubymi i uproszczeniami zastosowanymi w pierwotnej pracy [104].

Równanie (5.36) może być doprowadzone do formy

$$Y_j = a - b \cdot V_j^m + \varepsilon_j \quad (5.37)$$

gdzie $a = -\alpha^* V_r$, $b = -\alpha^*$. Parametry a i b są wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów, a następnie obliczamy V_r z równania $V_r = a/b$.

5.3.3. Ogólne uwagi dotyczące metody I Grana

Na podstawie powyższych rozważań, można podsumować wszystkie wady i zalety tradycyjnych metod Grana. Można także wyciągnąć wnioski, co do zalet zmodyfikowanej metody I Grana.

W przypadku metody I Grana, największe znaczenie ma spełnienie warunków nierówności: $|x_j| \ll 1$ i $|x_j'| \ll 1$ stosowanych dla zestawu punktów (V_j, pH_j) lub (V_j, E_j) branych pod uwagę w trakcie obliczeń. W praktyce nierówność $|x_j| \ll 1$ jest zawsze spełniona w wystarczającym stopniu, natomiast nierówność $|x_j'| \ll 1$ jest spełniona tylko wtedy, jeżeli objętości V_j leżące blisko V_r są pomijane, inaczej wartości V_r otrzymane tą metodą są obciążone dużymi błędami.

Błąd $|\delta_2|$ dla $x_j' = 1$, jest znacznie mniejszy od błędu $|\delta_1|$ dla $x_j' = 0.1$ obliczonego z użyciem wzoru (5.23) (patrz Tabela 5.1). Dlatego zastosowanie wzoru (5.25) pozwala otrzymać wartości V_r nie obciążone błędami systematycznymi występującymi, gdy stosowane jest równanie (5.23).

Podstawową przewagą metody I Grana nad metodą II Grana jest brak potrzeby znajomości dokładnej wartości ϑ dla elektrody jonoselektywnej używanej w trakcie miareczkowania zwłaszcza, gdy wartością rejestrowaną jest E . Z reguły, rzeczywiste wartości ϑ nie odpowiadają wartości teoretycznej wyznaczonej na podstawie równania Nernsta ($\vartheta \neq RT \ln 10 / F$). Takie niedogodności nie występują w metodzie I Grana zmodyfikowanej przez Michałowskiego [62].

5.4. Dalsze modyfikacje metod Grana

Metody Grana (I i II) i ich modyfikacje są metodami ekstrapolacyjnymi, tj. nie obejmują skoku na krzywej miareczkowania. Mogą być one rozpatrywane także, jako metoda wielokrotnego dodatku wzorca, przy czym zakres zmian stężenia analitu w roztworze obejmuje tylko 1 - 2 rzędy wielkości. Sposób dodatku wzorca (tj. titranta) oraz rejestracja E lub pH są identyczne w obu metodach. Różnica polega na opracowywaniu danych.

Punkty przed ($V < V_r$) i za ($V > V_{eq}$) punktem równoważnikowym (V_r) można rozpatrywać oddzielnie. W pierwszej kolejności, odwołamy się do zakresu $V < V_{eq}$, czyli, $\Phi < \Phi_{eq}$; obszar V , w którym $V > V_{eq}$ będzie dyskutowany osobno.

Jako przykład, rozważmy układ otrzymany po dodaniu V mL (a) C mol/L $KMnO_4$, lub (b) C mol/L $Ce(SO_4)_2 + C_a$ mol/L H_2SO_4 do V_0 mL C_0 mol/L $FeSO_4 + C_{a0}$ mol/L H_2SO_4 . Uogólnione bilanse elektronowe odnoszące się do tych układów podane są poniżej:

Układ (a)

$$[Fe^{2+}] + [FeOH^+] + [FeSO_4] - (5[MnO_4^-] + 4[MnO_4^{2-}] + [Mn^{3+}] + [MnOH^{2+}]) = (1 - 5\Phi) \cdot \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad (5.38)$$

Układ (b)

$$[Fe^{2+}] + [FeOH^+] + [FeSO_4] - ([Ce^{4+}] + [CeOH^{3+}] + 2[Ce_2(OH)_3^{5+}] + 2[Ce_2(OH)_4^{4+}] + [CeSO_4^{2+}] + [Ce(SO_4)_2] + [Ce(SO_4)_3^{2-}]) = (1 - \Phi) \cdot \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad (5.39)$$

Dla $\Phi < 0.2$, bilans (5.38) może być uproszczony do postaci:

$$[Fe^{2+}] + [FeOH^+] + [FeSO_4] = (1 - 5\Phi) \cdot \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad (5.40)$$

i dla $\Phi < 1$, bilans (5) może być uproszczony do postaci:

$$[Fe^{2+}] + [FeOH^+] + [FeSO_4] = (1 - \Phi) \cdot \frac{C_0 V_0}{V_0 + V} \quad (5.41)$$

Uproszczenia zrobiono na podstawie przebiegu krzywych specjacyjnych na Rys. 5.4 i 5.5. Jak widzimy, stężenia utlenionych indywiduów Mn dla $\Phi < 0.2$ i Ce(IV) dla $\Phi < 1$ są bardzo niskie. Co więcej, $[FeOH^+] \ll [Fe^{2+}] + [FeSO_4]$, $[FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + 2[Fe_2(OH)_2^{4+}] \ll [Fe^{3+}] + [FeSO_4^+] + [Fe(SO_4)_2^-]$ przy niskich wartościach pH dla odpowiednich układów D+T. Biorąc to pod uwagę, otrzymamy:

$$b_2 \cdot [Fe^{2+}] = (1 - 5\Phi) \cdot C_0 V_0 / (V_0 + V), \quad b_2 \cdot [Fe^{2+}] + b_3 \cdot [Fe^{3+}] = C_0 V_0 / (V_0 + V) \quad \text{dla układu (a)} \quad (5.42)$$

$$b_2 \cdot [Fe^{2+}] = (1 - \Phi) \cdot C_0 V_0 / (V_0 + V), \quad b_2 \cdot [Fe^{2+}] + b_3 \cdot [Fe^{3+}] = C_0 V_0 / (V_0 + V) \quad \text{dla układu (b)} \quad (5.43)$$

gdzie:

$$b_2 = 1 + 10^{2.3} \cdot [\text{SO}_4^{2-}], \quad b_3 = 1 + 10^{4.81} \cdot [\text{SO}_4^{2-}] + 10^{7.4} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2 \quad (5.44)$$

W (a) mamy

$$1 - 5 \cdot \Phi = 1 - \frac{V}{V_{eq}} \quad \text{for} \quad \frac{CV_{eq}}{C_0V_0} = \frac{1}{5} \quad (5.45)$$

W (b) mamy

$$1 - \Phi = 1 - \frac{V}{V_{eq}} \quad \text{for} \quad \frac{CV_{eq}}{C_0V_0} = 1 \quad (5.46)$$

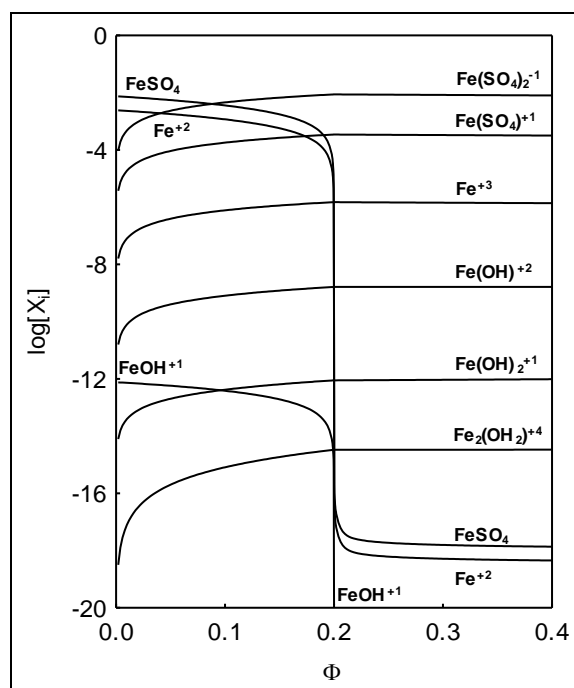
Na bazie równań (5.45) i (5.46), z (5.42) i (5.44) lub (5.43) i (5.44) otrzymamy:

$$\frac{b_2[\text{Fe}^{2+}] + b_3[\text{Fe}^{3+}]}{b_2[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{1}{1 - V/V_{eq}} \quad \rightarrow \quad \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{b_2}{b_3} \cdot \frac{V}{V_{eq} - V}$$

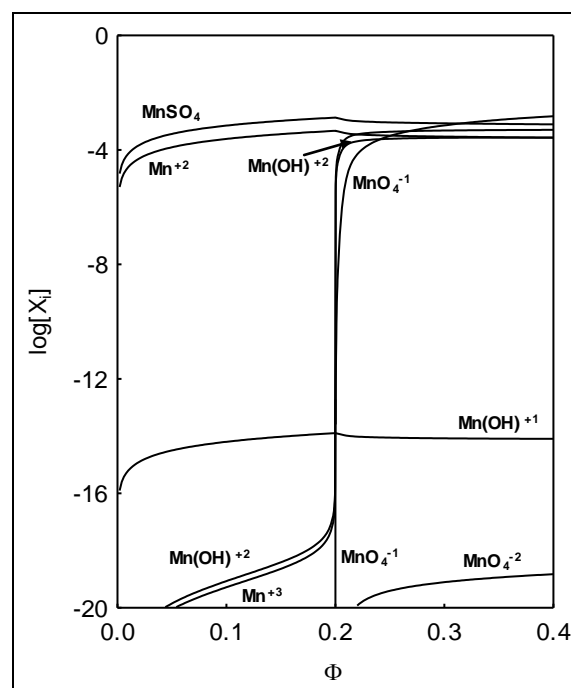
$$E = E_0 + \mathcal{G} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_0 - \mathcal{G} \cdot \theta + \mathcal{G} \cdot \log \left(\frac{V}{V_{eq} - V} \right) \quad (5.47)$$

gdzie

$$\theta = \log \left(\frac{b_3}{b_2} \right) = \frac{1}{\ln 10} \cdot \ln \left(\frac{b_3}{b_2} \right) \quad (5.48)$$

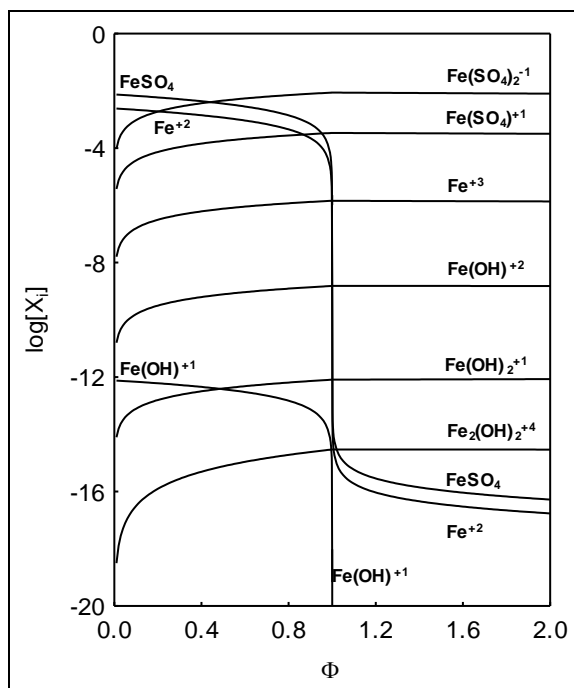


(5.4a)

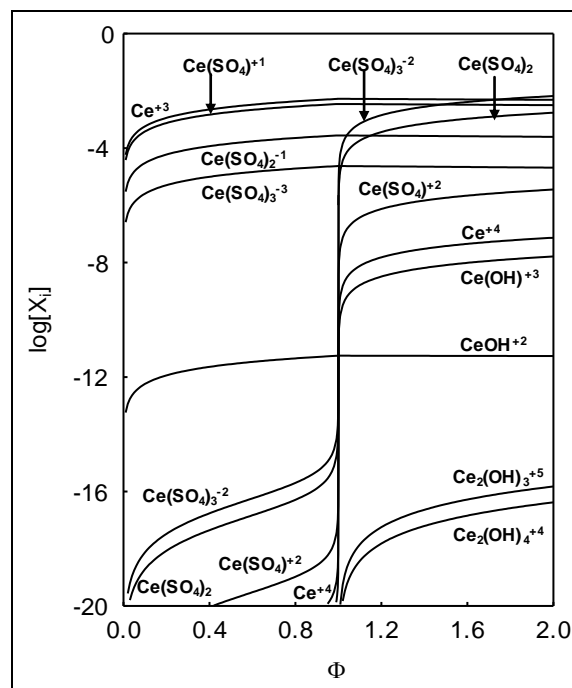


(5.4b)

Rys. 5.4. Analiza specyjacyjna dla (5.4a) indywidualów Fe; (5.4b) indywidualów Mn w układzie D + T otrzymanym po dodaniu V mL C = 0.02 mol/L KMnO₄ jako T do V₀ = 100 mL C₀ = 0.01 mol/L FeSO₄ + C_{a0} = 1.0 mol/L H₂SO₄ jako D.



(5.5a)



(5.5b)

Rys. 5.5. Analiza specyjacyjna dla (5.5a) indywiduów Fe; (5.5b) indywiduów Ce w układzie D + T otrzymanym po dodaniu V mL C = 0.1 mol/L Ce(SO₄)₂ + C_a = mol/L H₂SO₄ jako T do V₀ = 100 mL C₀ = 0.01 mol/L FeSO₄ + C_{a0} = 1.0 mol/L H₂SO₄ jako D.

Zależności θ od Φ mają charakter prostoliniowy, jak podano dla układu (a) (Rys. 5.6, [38]), i dla układu (b) [41]. Przyjmując

$$\theta = \alpha + \beta \cdot V \quad (5.49)$$

(α , β – wartości stałe) i podstawiając (5.49) do (5.47) otrzymujemy kolejno:

$$E = E_0 + \mathcal{G} \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_0 - \mathcal{G} \cdot (\alpha + \beta \cdot V) + \mathcal{G} \cdot \log \left(\frac{V}{V_{eq} - V} \right) \quad (5.50)$$

$$E = \eta - \mathcal{G} \cdot \beta \cdot V + \mathcal{G} \cdot \ln 10 \cdot \ln \left(\frac{V}{V_{eq} - V} \right) \quad (5.51)$$

$$\Omega = V \cdot 10^{-E/\mathcal{G}} = G_2 \cdot (V_{eq} - V) \cdot e^{\beta V} \quad (5.52)$$

gdzie η i G_2 :

$$\eta = E_0 - S \cdot \alpha \quad (5.53)$$

$$\log G_2 = -\eta/S \quad (5.54)$$

są traktowane, jako parametry stałe.

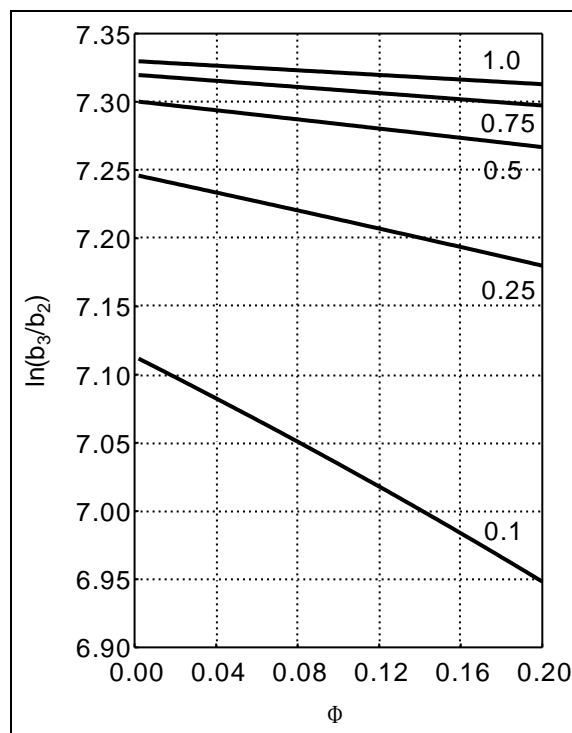


Fig. 5.6. Zależność $\ln(b_3/b_2)$ od Φ dla układu D+T gdzie $V_0 = 100$ mL roztworu zawierającego FeSO_4 ($C_0 = 0.01$ mol/L) + H_2SO_4 (C_{a0} , mol/L) jest miareczkowane za pomocą V ml $C = 0.02$ mol/L KMnO_4 . Linie odnoszą się do różnych stężeń (C_{a0}) H_2SO_4 , ich wartości zaznaczono przy odpowiednich krzywych [41].

Równanie (5.51) może być rozpatrywane, jako podstawa dla metody I Grana i jej modyfikacji, natomiast równanie (5.52) jest podstawą dla metody II Grana i jej modyfikacji. Równania (5.51) i (5.52) będą przedstawione w kontekście z następującymi przybliżeniami:

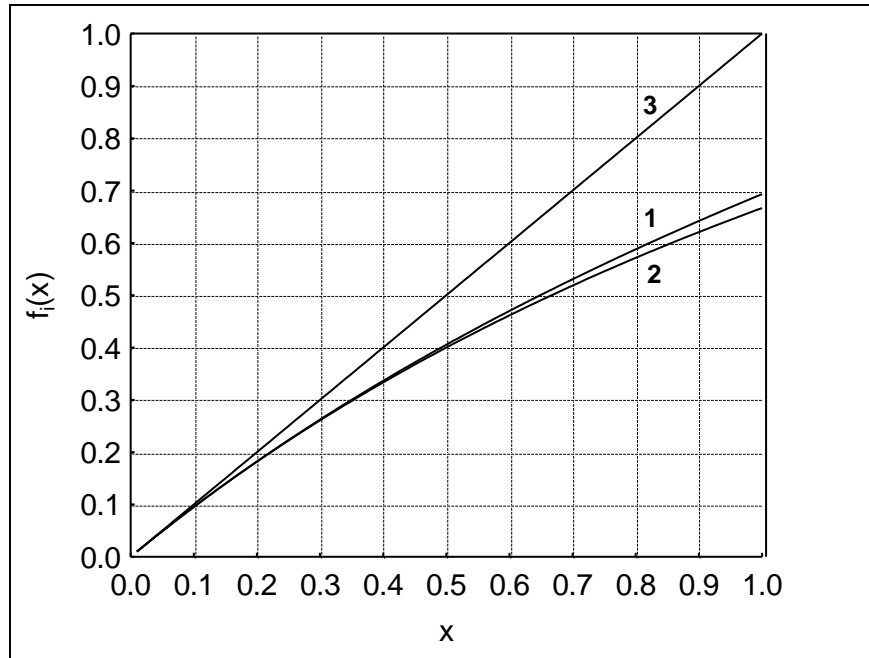
$$\ln(1+x) \approx x \quad (5.55)$$

$$\ln(1+x) \cong \frac{2x}{2+x} = (1/x + 1/2)^{-1} \quad (5.56)$$

$$e^x \approx 1+x \quad (5.57)$$

$$e^x \cong \frac{2+x}{2-x} \quad (5.58)$$

Jak dowiedziono, przybliżenie (5.56) wprowadzone w [62], jest lepsze dla $0 \leq x \leq 1$, niż rozwinięcie wyrażenia $\ln(1+x)$ w szeregu Maclaurina $\ln(1+x) = \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^{j+1} \cdot x^{j+1} / (j+1)$ aż do 18(!) wyrazu włącznie [39], patrz Rys. 5.7. Podobnie doskonale przybliżenie daje równanie (5.58), wprowadzone w [107]. Przybliżenia (5.55) i (5.57) możliwe są jedynie dla $|x| \ll 1$, w zasadzie; znacznie lepsze wartości ($|x| < 1$) można uzyskać za pomocą wzorów (5.56) i (5.58).



Rys. 5.7. Porównanie wykresów dla: (1) $f_1(x) = \ln(1+x)$, (2) $f_2(x) = (1/x+1/2)^{-1}$ i (3) $f_3(x) = x$ przy różnych wartościach x , $0 \leq x \leq 1$.

5.4.1 Metoda I Grana I jej modyfikacje

Z równania (5.51), dla pary kolejnych punktów (V_j, E_j) i (V_{j+1}, E_{j+1}) otrzymamy

$$E_j = \eta - \varrho \cdot \beta \cdot V_j + \varrho \cdot \ln 10 \cdot \ln \left(\frac{V_j}{V_{eq} - V_j} \right) \quad \text{i} \quad E_{j+1} = \eta - \varrho \cdot \beta \cdot V_{j+1} + \varrho \cdot \ln 10 \cdot \ln \left(\frac{V_{j+1}}{V_{eq} - V_{j+1}} \right)$$

$$E_{j+1} - E_j = -\varrho \cdot \beta \cdot (V_{j+1} - V_j) + \varrho \cdot \ln 10 \cdot \left(\ln \left(\frac{V_{j+1}}{V_j} \right) - \ln \left(\frac{V_{eq} - V_{j+1}}{V_{eq} - V_j} \right) \right) \quad (5.59)$$

Można zastosować tożsamość

$$\frac{V_{j+1}}{V_j} \equiv 1 + \frac{V_{j+1} - V_j}{V_j} = 1 + x_1, \quad \frac{V_{eq} - V_{j+1}}{V_{eq} - V_j} \equiv 1 - \frac{V_{j+1} - V_j}{V_{eq} - V_j} = 1 - x_2 \quad (5.60)$$

Stosując do równania (5.59) przybliżenia (5.55) i (5.56) otrzymamy:

$$\ln(1 + x_1) \approx x_1 = \frac{V_{j+1} - V_j}{V_j}, \quad \ln(1 - x_2) \approx -x_2 = -\frac{V_{j+1} - V_j}{V_{eq} - V_j} \quad (5.61)$$

$$\ln(1 + x_1) \cong \frac{2x_1}{2 + x_1} = \frac{V_{j+1} - V_j}{V_j^*}, \quad \ln(1 - x_2) \cong -\frac{2x_2}{2 - x_2} = -\frac{V_{j+1} - V_j}{V_{eq} - V_j^*} \quad (5.62)$$

odpowiednio, gdzie

$$V_j^* = \frac{V_j + V_{j+1}}{2} \quad (5.63)$$

Podstawiając $\beta = 0$ do równania (5.59) i stosując równania (5.60), (5.61) otrzymamy, po przekształceniach

$$\frac{1}{V_j} \cdot \frac{V_{j+1} - V_j}{E_{j+1} - E_j} = G_1 \cdot (V_{eq} - V_j) \quad (5.64)$$

gdzie $G_1 = (9 \cdot \ln 10 \cdot V_{eq})^{-1}$. Podobnie, dla $\beta \neq 0$ w równaniu (5.59), z równaniami (5.60), (5.62) otrzymamy, po przekształceniach

$$\frac{1}{V_j^*} \cdot \frac{V_{j+1} - V_j}{E_{j+1} - E_j} = G_1 \cdot (V_{eq} - V_j^*) \quad (5.65)$$

Równanie (5.65) odnosi się do metody MG(I)S [4,13]. Przy $\beta \neq 0$ w (5.59), otrzymano równanie regresji

$$\frac{E_{j+1} - E_j}{V_{j+1} - V_j} = -g \cdot \beta + g \cdot V_{eq} \cdot \ln 10 \cdot \frac{1}{V_j^* \cdot (V_{eq} - V_j^*)} \quad (5.66)$$

dające się rozwiązać przy użyciu iteracyjnego program komputerowego; parametry: V_{eq} , g i β są wówczas obliczane jednocześnie.

Zasada metody I Grana w formie zmodyfikowanej może być zastosowana także w analizie dwuskładnikowej, na przykład [38], jednoczesne oznaczenie Fe(II) (C_{02}) i Fe(III) (C_{03}) w roztworze titranda o objętości V_0 mL miareczkowanego za pomocą $KMnO_4$ (C). Stężenia C_{02} i C_{03} są obliczane z równań:

$$C_{02} = 2.5 \frac{C}{V_0} \left\{ \left[\left(\frac{Q}{R} \right)^2 + 4 \cdot \frac{P}{R} \right]^{1/2} + \frac{Q}{R} \right\} \quad (5.67)$$

$$C_{03} = 2.5 \frac{C}{V_0} \left\{ \left[\left(\frac{Q}{R} \right)^2 + 4 \cdot \frac{P}{R} \right]^{1/2} - \frac{Q}{R} \right\} \quad (5.68)$$

gdzie wartości Q/R i P/R są obliczane metodą najmniejszych kwadratów (LS method), zastosowaną do równania regresji

$$\frac{V_{j+1} - V_j}{E_{j+1} - E_j} = P + Q \cdot V_j^* - R \cdot (V_j^*)^2 + \varepsilon_j \quad (5.69)$$

5.4.2 Metoda II Grana I jej modyfikacje

Z równania (5.52), przy $\beta = 0$, otrzymamy równanie regresji

$$\Omega_j = P_2 - G_2 \cdot V_j + \varepsilon_j \quad (5.70)$$

Stosując metodę najmniejszych kwadratów, z równania (5.70) otrzymamy

$$V_{eq} = \frac{P_2}{G_2} \quad (5.71)$$

Jest to podstawa dla metody II Grana. Dla $\beta \neq 0$, $|x| = |\beta| \cdot V \ll 1$, z równań (5.52) i (5.57) otrzymamy, po przekształceniu,

$$\Omega = G_2 \cdot (V_{eq} - V)(1 + \beta \cdot V)$$

$$\Omega_j = B_2 \cdot V_j^2 - B_1 \cdot V_j + B_0 + \varepsilon_j \quad (5.72)$$

gdzie

$$B_2 = -G_2 \cdot \beta, B_1 = G_2 \cdot (1 - \beta \cdot V_{eq}), B_0 = G_2 \cdot V_{eq} \quad (5.73)$$

Z równania (5.73) otrzymamy równanie kwadratowe

$$B_2 \cdot V_{eq}^2 - B_1 \cdot V_{eq} + B_0 = 0 \quad (5.74)$$

które ma dodatni pierwiastek [41]

$$V_{eq} = \frac{B_1 - (B_1^2 - 4B_0 \cdot B_2)^{1/2}}{2 \cdot B_2} \quad (5.75)$$

będący podstawą metody MG(II)A. Parametry: B_0, B_1, B_2 w (5.75) są znajduwane metodą najmniejszych kwadratów z równania regresji (5.72). Równanie identyczne z równaniem (5.75) jest także otrzymywane po zastosowaniu wzoru (5.58) do (5.52), z $x = \beta \cdot V$. Po pewnych przekształceniach otrzymamy równanie regresji

$$\Omega_j = B_2 \cdot V_j^2 - B_1 \cdot V_j + B_0 + B_{11} \cdot \Omega_j \cdot V_j + \varepsilon_j \quad (5.76)$$

gdzie $B_2 = -G_2 \cdot \beta/2$, $B_1 = G_2 \cdot (1 - \beta \cdot V_{eq}/2)$, $B_0 = G_2 \cdot V_{eq}$, $B_{11} = \beta/2$; potem $\beta/2 = -V_{eq} \cdot B_2/B_0$, $B_1/B_0 = 1/V_{eq} - \beta/2$, podążając za (5.74), (5.75). Wartość dla $B_{11} \neq 0$, a potem B_0, B_1, B_2 i wtedy można oczekiwać, że V_{eq} otrzymane z równania (5.76) będzie trochę odbiegać od B_0, B_1, B_2 i V_{eq} otrzymanego zgodnie z (5.72). Biorąc pod uwagę, że przybliżenie (5.58) jest lepsze niż (5.57) (patrz wykresy prezentowane w [107]), można oczekiwać, że wartość V_{eq} otrzymana z równania (5.75) na bazie równania (5.76) jest bardziej is more dokładna niż ta otrzymana z równania (5.72). Znacznie wyższe wartości dla $x = |\beta| \cdot V < 1$ mogą być zastosowane w obliczeniach, w których równanie (5.58) jest używane.

5.4.3 Powiązanie między V_{eq} i wartością nachylenia ϑ

W metodzie II Grana i jej modyfikacjach założono, że nachylenie ϑ elektrody wskaźnikowej, obecne w równaniu dla Ω , jest znane z góry. Ponieważ wartość ϑ jest określana eksperymentalnie poprzez kalibrację elektrody, trzeba zadać pytanie: jak błąd w obliczaniu ϑ wpływa na wartość V_{eq} . W tym względzie, powinno także pojawić się pytanie: jak podstawienie nernstowskiego nachylenia $\vartheta = \vartheta_0$ wpływa na wynik V_{eq} .

Przyjmując $\beta = 0$, z równania (5.52) otrzymamy

$$\Omega = G_2 \cdot (V_{eq} - V) \quad (5.77)$$

i wtedy $d\Omega/dV = -G_2$, $d^2\Omega/dV^2 = 0$. Z drugiej strony,

$$\frac{d\Omega}{dV} = \Omega \cdot \left(\frac{1}{V} - \frac{\ln 10}{g} \cdot \frac{dE}{dV} \right)$$

$$\frac{d^2\Omega}{dV^2} = -\Omega \cdot \frac{\ln 10}{g \cdot V} \cdot \left(V \cdot \frac{d^2E}{dV^2} + 2 \cdot \frac{dE}{dV} - \frac{\ln 10}{g} \cdot \left(\frac{dE}{dV} \right)^2 \right) \quad (5.78)$$

a następnie z równania (5.78) otrzymamy

$$g = \ln 10 \cdot \frac{\left(\frac{dE}{dV} \right)^2}{V \cdot \frac{d^2E}{dV^2} + 2 \cdot \frac{dE}{dV}} \quad (5.79)$$

Przybliżając pochodną przez iloraz różnicowy w równaniu (5.79), otrzymamy

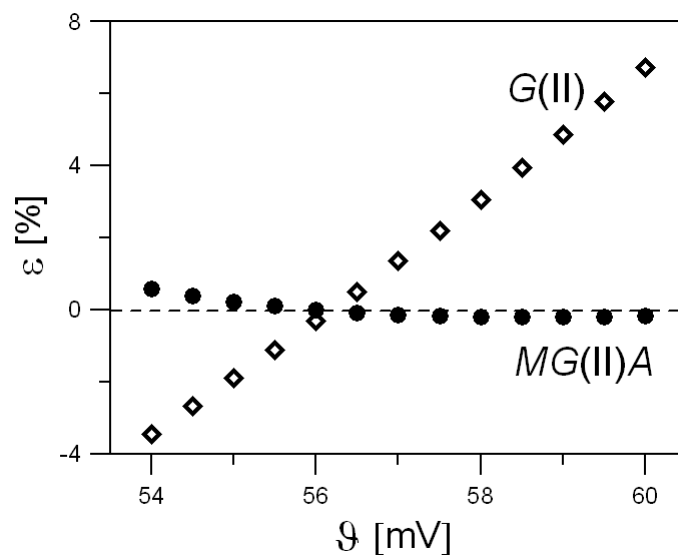
$$g \cong \ln 10 \cdot \frac{\left(\frac{\Delta E}{\Delta V} \right)^2}{V \cdot \frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} + 2 \cdot \frac{\Delta E}{\Delta V}} \quad (5.80)$$

gdzie $\Delta V = V_{j+1} - V_j$, $\Delta E = E_{j+1} - E_j$, $\Delta^2 E / \Delta V^2 = \Delta(\Delta E / \Delta V) / \Delta V$. Oba ilorazy różnicowe są ustalane przy $V_j^* = (V_j + V_{j+1})/2$ [62]. W ten sposób, wartości $g_j = g(V_j^*)$, a następnie $g = (N - 1)^{-1} \cdot \sum_{j=1}^N g_j$ są obliczane na podstawie N punktów eksperymentalnych $\{(V_j, E_j) \mid j=1, \dots, N\}$.

Tak, równanie (5.64) jest podstawą dla jednoczesnego obliczenia wartości V_{eq} i g zgodnie z metodą MG(II)B [42]. Stosując Lagrange'a metodę interpolacji wielomianowej dla punktów eksperymentalnych, można obliczyć pochodne: $(dE/dV)_{V_j}$ i $(d^2E/dV^2)_{V_j}$, a potem otrzymać wartość g z równania (5.79), zgodnie z metodą MG(II)C [42]. Niedopasowanie wartości nachylenia powoduje nieliniowość zależności Ω vs. V . Ta nieliniowość może być mierzona przez $1 - R^2$ (R – współczynnik korelacji liniowej) w metodzie MG(II)D, lub przez sumę kwadratów (SS) odchyłeń odpowiednich punktów z linii prostej w metodzie MG(II)E [42]. Z punktu widzenia metody G(II), różnica $g^* - g$ powoduje niedopasowanie błędu systematycznego w ocenie V_{eq}

$$\varepsilon = \varepsilon(V_{eq}) = 100 \cdot (V_{eq}/V_{eq0} - 1) [\%] \quad (V_{eq0} - \text{wartość prawdziwa}) \quad (5.81)$$

a korelacja między tymi wartościami jest w przybliżeniu liniowa (Rys. 5.8). Dla porównania, przyjęta wartość g^* wpływa na V_{eq} tylko w niewielkim stopniu w metodzie MG(II)A [42].



Rys. 5.8 Zależność ε [%] (Równanie 5.80) od ϑ [mV] wykreślona dla G(II) i MG(II)A dla $\vartheta_c = 56$ mV.

6. NOWE TRENDY W BADANIU REDOKSOWYCH UKŁADÓW ELEKTROLITYCZNYCH

6.1. Wprowadzenie

Przed 1992 r. układ bilansów dla ilościowego i termodynamicznego opisu układów red-ox nie był kompletny. Sytuacja była analogiczna z tą, gdy mamy $k+1$ równań z $k+2$ niewiadomymi. Wcześniejsze próby [64-77], datowane od lat sześćdziesiątych poszukiwania $k+2$ -ego równania zakończyły się niepowodzeniem. Słabością tych poszukiwań było opieranie się jedynie na stechiometrycznych równaniach reakcji, które ograniczają się do rozpatrywania tylko tych dwóch indywiduów biorących bezpośrednio udział w reakcji red-ox, pozostałe indywidua były pomijane. Co więcej, nie korzystano także z bilansu ładunkowego i bilansów stężeniowych dla pozostałych składników układu. Takie rozważania teoretyczne odnosiły się raczej do wirtualnych przypadków, a nie rzeczywistych układów elektrolitycznych redoksowych i nie redoksowych. Autorzy tych prac nie mieli żadnego pomysłu, aby poprawnie rozwiązać ten problem. W 1992 r. Michałowski określił zasady tworzenia $k+2$ -ego równania, kompletującego układ $k+1$ równań (k bilansów stężeniowych i 1 bilans ładunkowy). Równanie to jest uogólnionym bilansem elektronowym (Generalized Electron Balance, w skrócie GEB) będącym częścią uogólnionego podejścia do układów elektrolitycznych (Generalized Approach To Electrolytic Systems, w skrócie GATES). Łączne ujęcie GATES z GEB odnoszące się do układów red-ox, oznaczane jest krótko jako GATES/GEB. Pierwsze prace na temat GATES/GEB zostały opublikowane w 1994 r. [25,33-36] i zaprezentowane w dojrzałej formie, znanej później [37-42] jako podejście I do GEB (Approach I to GEB), a oparte na zasadzie wspólnej puli elektronów.

GEB jest całkowicie kompatybilne z bilansami ładunkowym i stężeniowymi. Ta kompatybilność jest widoczna szczególnie przy podejściu II do GEB, sformułowanym przez Michałowskiego i zaprezentowanym w pracach [43-47], gdzie została udowodniona równoważność podejścia I i II.

GATES dostarcza obszernej, zgodnej i spójnej wiedzy o termodynamice układów redoksowych i nie-redoksowych, odnoszących się głównie do roztworów wodnych. Podstawą całej wiedzy są bilanse pierwiastkowe: $f(H)$ dla wodoru (H) i $f(O)$ dla tlenu (O). Podejście II do GEB opiera się na liniowej kombinacji tych dwóch bilansów $pr\text{-GEB} = 2 \cdot f(O) - f(H)$. Należy tu zwrócić uwagę, iż $pr\text{-GEB}$ jest liniowo niezależne od bilansu ładunkowego i od bilansów stężeniowych w układach redoksowych, a w układach nie redoksowych jest liniowo zależne od tych bilansów [43-46]. Ta właściwość jest podstawą do rozróżnienia między układami redoksowymi, a

nie redokso wymi. Fundamentalną zaletą podejścia II jest brak potrzeby posiadania wiedzy a priori o stopniach utleniania poszczególnych pierwiastków w różnych formach. Podejście II do GEB jest tam szczególnie cenne, gdzie mamy do czynienia ze skrajnymi przypadkami indywidualów [46,54-57]. Uogólnione podejście do układów elektrolitycznych (GATES) jest oparte na fizycznych, fizykochemicznych i chemicznych prawach, i jako takie stanowi najlepsze termodynamiczne podejście do układów redokso wych i nie redokso wych, zarówno równowagowych, nie równowagowych i metastabilnych, jedno- i wielofazowych, o praktycznie dowolnym stopniu złożoności. Takie układy są rozwiązywane przy użyciu programów komputerowych takich jak np. Matlab [79,80].

W tym rozdziale zaprezentowane zostaną oba podejścia (I i II) do GEB na przykładach dynamicznych układów redokso wych, reprezentowanych przez miareczkowanie. Roztwór miareczkowany nazywany jest titrandem (D) a roztwór, który jest do niego dodawany – titrantem (T); mieszanina D+T jest rezultatem miareczkowania. Bilanse będą formułowane z punktu widzenia podejścia II. Następnie udowodniona zostanie równoważność obu podejść. W dalszej części zostanie zaprezentowane i przedyskutowane parę przykładów reakcji red-ox.

Indywiduala $X_i^{z_i}$ ($i = 1, 2, 3, \dots$), tworzące się w roztworach wodnych zwykle występują w formie hydratów $X_i^{z_i} \cdot n_i H_2O$, gdzie z_i – ładunek i-tego indywidualu ($z_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) wyrażony w jednostkowym ładunku elementarnym (e), n_i – przeciętna ilość cząsteczek wody dołączona do danego indywidualu ($n_i \geq 0$); nie ostra nierówność $n_i \geq 0$ oznacza, że formy nie tworzące hydraty też są uwzględniane. Oczywiście indywidualu $X_i^{z_i} \cdot n_i H_2O$ jest obiektem rzeczywiście istniejącym w systemie tzn., że $[X_i^{z_i}] > 0$. W przypadku par obiektów: $X_i^{z_i} \cdot n_i H_2O$ i $(H_2O)_m X_i^{z_i} \cdot n_i H_2O$, różniących się liczbą cząsteczek wody związanych z nimi np. AlO_2^{-1} i $Al(OH)_4^{-1}$, $H_2BO_3^{-1}$ i $B(OH)_4^{-1}$, czy IO_4^{-1} i $H_4IO_6^{-1}$, rozważane są jako indywiduala tego samego rodzaju.

Dla formy i-tego rodzaju, $X_i^{z_i} \cdot n_i H_2O$, stosujemy notacje:

$$X_i^{z_i}(N_i, n_i) \quad (6.1)$$

gdzie $n_i \geq 0$, N_i jest liczbą tych form. Na przykład, N_{15} jonów $H_4IO_6^{-1} \cdot n_{15} H_2O$ zawiera $N_{15}(4 + 2n_{15})$ atomów H, N_{15} atomów I i $N_{15}(6 + n_{15})$ atomów O.

6.2 Zasady formułowania podejścia I do GEB

Jak wspomniano powyżej, podejście I jest oparte na idei wspólnej puli elektronów. Można to porównać do gry w karty, gdzie elektrony są pieniędzmi, pierwiastki zmieniające stopień utlenienia to gracze (można powiedzieć, że są elektro-aktywni), a reszta składników układu to widzowie (elektro-bierni). Dlatego tradycyjnie traktujemy się reakcje redoks jako przepływ gotówki między reduktorem a utleniaczem, w czym nie biorą udziału inne składniki układu.

Rozważmy, jako przykład, na początek układ D+T, gdzie V mL roztworu KIO₃ o stężeniu C mol/L jako T jest dodawane (miareczkowane) do V₀ mL roztworu KI (C₀) + HCl (C₀₁) jako D. Zbliżony układ jest przykładem metody Andrews-Jamieson [107] miareczkowania roztworem KIO₃ jako titrantem. V mL T składa się z N₁₀ cząsteczek KIO₃ i N₂₀ cząsteczek H₂O i V₀ mL D składa się z N₃₀ cząsteczek KI, N₄₀ cząsteczek HCl (postrzeganych jako gaz) i N₅₀ cząsteczek H₂O. W tym układzie możemy tak opisać wszystkie tworzące się indywidua:

H₂O (N₁), H⁺ (N₂, n₂), OH⁻ (N₃, n₃), K⁺ (N₄, n₄), I⁻ (N₅, n₅), I₃⁻ (N₆, n₆), I₂ (N₇, n₇), I_{2(s)} (N₈, n₈), HIO (N₉, n₉), IO⁻ (N₁₁, n₁₁), HIO₃ (N₁₂, n₁₂), IO₃⁻ (N₁₃, n₁₃), H₅IO₆ (N₁₄, n₁₄), H₄IO₆⁻ (N₁₅, n₁₅), H₃IO₆⁻² (N₁₆, n₁₆), Cl⁻ (N₁₇, n₁₇), Cl₂ (N₁₈, n₁₈), HClO (N₁₉, n₁₉), ClO⁻ (N₂₁, n₂₁), HClO₂ (N₂₂, n₂₂), ClO₂⁻ (N₂₃, n₂₃), ClO₂ (N₂₄, n₂₄), ClO₃⁻ (N₂₅, n₂₅), ClO₄⁻ (N₂₆, n₂₆), I₂Cl⁻ (N₂₇, n₂₇), ICl (N₂₈, n₂₈), ICl₂⁻ (N₂₉, n₂₉).

Pierwiastki: I i Cl będą rozpatrywane będą *a priori* jako gracze. Warto tu zaznaczyć, że niektóre indywidua tworzone przez pierwiastki elektro-aktywne także zawierają w swojej budowie H i/lub O, podobnie jak te indywidua pochodzące od pierwiastków elektro-biernych, co więcej wszystkie indywidua powiązane są ze hydratyzowanymi cząsteczkami wody. Inaczej mówiąc, H i O nie zmieniają swoich stopni utlenienia w żadnym wypadku. Na przykład, HIO₃ (lub HIO₃·n₁₂H₂O) w układzie prezentowanym powyżej zawiera jod (I), który jest graczem, oraz H i O jako widzów; ICl₂⁻ zawiera dwóch graczy oraz H i O jako widzów (w postaci zhydratyzowanych cząsteczek wody); zaś jony OH⁻ lub K⁺ są tylko widzami w tym układzie.

W dalszych obliczeniach, wszystkie formy utleniające i redukujące I i Cl (wyszczególnione powyżej) będą zaangażowane, a objętość V będzie traktowana jako zmienna sterująca.

Wspólna pula elektronów pochodzi od jodu (w KIO₃ i KI) i chloru (w HCl). Odnotowując, że liczba atomowa: Z_I = 53 dla I i Z_{Cl} = 17 dla Cl, możemy obliczyć ogólną pulę elektronów jodu i chloru jako (Z_I-5)·N₁₀ + (Z_I+1)·N₃₀ + (Z_{Cl}+1)·N₄₀. Te elektrony są rozdzielone pomiędzy wszystkie formy zawierające jod i chlor w układzie D + T czyli (Z_I+1)·N₅ elektronów ma I⁻, (3Z_I+1)·N₆ elektronów ma I₃⁻, 2Z_I·N₇ elektronów ma rozpuszczalna forma I₂, 2Z_I·N₈ elektronów ma osad jodu (I_{2(s)}), (Z_I-1)·N₉ elektronów ma HIO, ... , (Z_I-7)·N₁₆ elektronów ma H₃IO₆⁻²,

$(Z_{Cl}+1) \cdot N_{17}$ elektronów ma Cl^{-1} , ..., $(Z_{Cl}-3) \cdot N_{23}$ elektronów ma ClO_2^{-1} , $(Z_{Cl}-4) \cdot N_{24}$ elektronów ma ClO_2 , ..., $(2Z_I+Z_{Cl}+1) \cdot N_{27}$ elektronów ma I_2Cl^{-1} , $(Z_I+Z_{Cl}) \cdot N_{28}$ elektronów ma ICl , $(Z_I+2Z_{Cl}+1) \cdot N_{29}$ elektronów ma ICl_2^{-1} . Tak otrzymujemy poniższy bilans elektronowy:

$$\begin{aligned} & (Z_I+1) \cdot N_5 + (3Z_I+1) \cdot N_6 + 2Z_I \cdot (N_7+N_8) + (Z_I-1) \cdot (N_9+N_{11}) + (Z_I-5) \cdot (N_{12}+N_{13}) + \\ & (Z_I-7) \cdot (N_{14}+N_{15}+N_{16}) + (Z_{Cl}+1) \cdot N_{17} + 2Z_{Cl} \cdot N_{18} + (Z_{Cl}-1) \cdot (N_{19}+N_{21}) + (Z_{Cl}-3) \cdot (N_{22}+N_{23}) + (Z_{Cl}- \\ & 4) \cdot N_{24} + (Z_{Cl}-5) \cdot N_{25} + (Z_{Cl}-7) \cdot N_{26} + (2Z_I+Z_{Cl}+1) \cdot N_{27} + (Z_I+Z_{Cl}) \cdot N_{28} + (Z_I+2Z_{Cl}+1) \cdot N_{29} = (Z_I- \\ & 5) \cdot N_{10} + (Z_I+1) \cdot N_{30} + (Z_{Cl}+1) \cdot N_{40} \end{aligned} \quad (6.2)$$

Liczba N_i dla indywiduum $X_i^{z_i} \cdot n_i H_2O$ w V_0+V [mL] układu D+T jest powiązana ze stężeniem molowym poniższym wzorem:

$$[X_i^{z_i}] = 10^3 \cdot \frac{N_i}{N_A \cdot (V_0 + V)} \quad (6.3)$$

Co więcej, mamy:

$$C \cdot V = 10^3 \cdot \frac{N_{10}}{N_A}, \quad C_0 \cdot V_0 = 10^3 \cdot \frac{N_{30}}{N_A}, \quad C_{01} \cdot V_0 = 10^3 \cdot \frac{N_{40}}{N_A} \quad (6.4)$$

gdzie N_A – liczba Avogadro; stężenia są wyrażone w mol/L, a objętości w mL. Stosując wzory (6.3) i (6.4) do (6.2), otrzymujemy równanie GEB wyrażone w stężeniach:

$$\begin{aligned} F_1(\mathbf{x}) = & (Z_I+1) \cdot [I^{-1}] + (3Z_I+1) \cdot [I_3^{-1}] + 2Z_I \cdot ([I_2] + [I_{2(s)}]) + (Z_I-1) \cdot ([HIO] + [IO^{-1}]) \\ & + (Z_I-5) \cdot ([HIO_3] + [IO_3^{-1}]) + (Z_I-7) \cdot ([H_5IO_6] + [H_4IO_6^{-1}] + [H_3IO_6^{-2}]) + \\ & (Z_{Cl}+1) \cdot [Cl^{-1}] + 2Z_{Cl} \cdot [Cl_2] + (Z_{Cl}-1) \cdot ([HClO] + [ClO^{-1}]) + \\ & (Z_{Cl}-3) \cdot ([HClO_2] + [ClO_2^{-1}]) + (Z_{Cl}-4) \cdot [ClO_2] + (Z_{Cl}-5) \cdot [ClO_3^{-1}] + (Z_{Cl}-7) \cdot [ClO_4^{-1}] + \\ & (2Z_I+Z_{Cl}+1) \cdot [I_2Cl^{-1}] N_{27} + (Z_I+Z_{Cl}) \cdot [ICl] + (Z_I+2Z_{Cl}+1) \cdot [ICl_2^{-1}] - ((Z_I-5) \cdot CV + \\ & (Z_I+1) \cdot C_0 V_0 + (Z_{Cl}+1) \cdot C_{01} V_0) / (V_0+V) = 0 \end{aligned} \quad (6.5)$$

Równanie (6.5) jest rezultatem przybliżenia I do GEB. Jak widzimy, w przybliżeniu I niezbędna jest znajomość stopni utleniania wszystkich form układu. Taka potrzeba nie występuje, gdy posługujemy się podejściem II. Znaczenie symbolu \mathbf{x} będzie wyjaśnione w podrozdziale 6.4.

6.3 Zasady formułowania podejścia II do GEB

W przypadku podejścia II do GEB, podstawowe bilanse pierwiastków układu $KIO_3 \rightarrow KI + HCl$ rozważanego w podrozdziale 6.2 są następujące:

- $f(H)$ dla H

$$2N_1 + N_2(1 + 2n_2) + N_3(1 + 2n_3) + 2N_4n_4 + 2N_5n_5 + 2N_6n_6 + 2N_7n_7 + 2N_8n_8 + N_9(1 + 2n_9) + 2N_{11}n_{11} + N_{12}(1 + 2n_{12}) + 2N_{13}n_{13} + N_{14}(5 + 2n_{14}) + N_{15}(4 + 2n_{15}) + N_{16}(3 + 2n_{16}) + 2N_{17}n_{17} +$$

$$2N_{18}n_{18} + N_{19}(1 + 2n_{19}) + 2N_{21}n_{21} + N_{22}(1 + 2n_{22}) + 2N_{23}n_{23} + 2N_{24}n_{24} + 2N_{25}n_{25} + 2N_{26}n_{26} + 2N_{27}n_{27} + 2N_{28}n_{28} + 2N_{29}n_{29} = 2N_{20} + N_{40} + 2N_{50} \quad (6.6)$$

- $f(O)$ dla O

$$N_1 + N_2n_2 + N_3(1 + n_3) + N_4n_4 + N_5n_5 + N_6n_6 + N_7n_7 + N_8n_8 + N_9(1 + n_9) + N_{11}(1 + n_{11}) + N_{12}(3 + n_{12}) + N_{13}(3 + n_{13}) + N_{14}(6 + n_{14}) + N_{15}(6 + n_{15}) + N_{16}(6 + n_{16}) + N_{17}n_{17} + N_{18}n_{18} + N_{19}(1 + n_{19}) + N_{21}(1 + n_{21}) + N_{22}(2 + n_{22}) + N_{23}(2 + n_{23}) + N_{24}(2 + n_{24}) + N_{25}(3 + n_{25}) + N_{26}(4 + n_{26}) + N_{27}n_{27} + N_{28}n_{28} + N_{29}n_{29} = 3N_{10} + N_{20} + N_{50} \quad (6.7)$$

- $f(I)$ dla I

$$N_5 + 3N_6 + 2N_7 + 2N_8 + N_9 + N_{11} + N_{12} + N_{13} + N_{14} + N_{15} + N_{16} + 2N_{27} + N_{28} + N_{29} = N_{10} + N_{30} \quad (6.8)$$

- $f(Cl)$ dla Cl

$$N_{17} + 2N_{18} + N_{19} + N_{21} + N_{22} + N_{23} + N_{24} + N_{25} + N_{26} + N_{27} + N_{28} + 2N_{29} = N_{40} \quad (6.9)$$

- $f(K)$ dla K

$$N_{10} + N_{30} = N_4 \quad (6.10)$$

- a bilans ładunkowy ma postać

$$N_2 - N_3 + N_4 - N_5 - N_6 - N_{11} - N_{13} - N_{15} - 2N_{16} - N_{17} - N_{21} - N_{23} - N_{25} - N_{26} - N_{27} - N_{29} = 0 \quad (6.11)$$

Z równań (6.6) i (6.7) otrzymujemy

- $2 \cdot f(O) - f(H)$

$$-N_2 + N_3 + N_9 + 2N_{11} + 5N_{12} + 6N_{13} + 7N_{14} + 8N_{15} + 9N_{16} - N_{17} + N_{19} + 2N_{21} + 3N_{22} + 4N_{23} + 4N_{24} + 6N_{25} + 8N_{26} = 6N_{10} - N_{40} \quad (6.12)$$

Zsumowanie wzorów (6.10) – (6.12) daje

$$-N_5 - N_6 + N_8 + N_9 + 5(N_{11} + N_{12}) + 7(N_{13} + N_{14} + N_{15}) - N_{17} + N_{19} + N_{21} + 3(N_{22} + N_{23}) + 4N_{24} + 5N_{25} + 7N_{26} - N_{27} - N_{29} = 5N_{10} - N_{30} - N_{40} \quad (6.13)$$

a po zastosowaniu w (6.13) wzorów (6.3) i (6.4)

$$- [I^{-1}] - [I_3^{-1}] + [HIO] + [IO^{-1}] + 5([HIO_3] + [IO_3^{-1}]) + 7([H_5IO_6] + [H_4IO_6^{-1}] + [H_3IO_6^{-2}]) - [Cl^{-1}] + [HClO] + [ClO^{-1}] + 3([HClO_2] + [ClO_2^{-1}]) + 4[ClO_2] + 5[ClO_3^{-1}] + 7[ClO_4^{-1}] - [I_2Cl^{-1}] - [ICl_2^{-1}] - (5CV - C_0V_0 - C_{01}V_0)/(V_0+V) = 0 \quad (6.14)$$

Odjęcie wzoru (6.13) od $Z_I f(I) + Z_{Cl} f(Cl)$ (patrz równania 6.8 i 6.9) i zastosowanie wzorów (6.3) i (6.4), daje bilans GEB identyczny z tym otrzymanym zgodnie z podejściem I (równ. 6.5).

W ten sposób udowodniona została równoważność obu podejść.

Bilans (6.12) jest określany, jako *pierwotna* (ang. *primary*) postać GEB i oznaczany jako *pr*-GEB. Podstawiając wzory (6.3) i (6.4) do równania (6.12), można zapisać *pr*-GEB z użyciem stężeń molowych:

$$- [H^{+1}] + [OH^{-1}] + [HIO] + 2[IO^{-1}] + 5[HIO_3] + 6[IO_3^{-1}] + 7[H_5IO_6] + 8[H_4IO_6^{-1}] + 9[H_3IO_6^{-2}] - [Cl^{-1}] + [HClO] + 2[ClO^{-1}] + 3[HClO_2] + 4[ClO_2^{-1}] + 4[ClO_2] + 6[ClO_3^{-1}] + 8[ClO_4^{-1}] = (6CV - C_{01}V_0)/(V_0+V) \quad (6.12a)$$

Zarówno *pr*-GEB jak i jakakolwiek kombinacja liniowa *pr*-GEB z bilansem ładunkowym czy bilansami stężeniowymi dotyczącymi tego układu zachowuje pełne właściwości GEB, tzn. wszystkie bilanse są równoważne z matematycznego punktu widzenia. Równanie (6.14) może być postrzegane jako najprostsze, zawierające najmniejszą liczbę składników.

Należy zwrócić uwagę, że podejście II (inaczej niż podejście I) nie wymaga *a priori* wiedzy o stopniach utlenienia dla wszystkich pierwiastków i indywidualów biorących udział w reakcji zachodzącej w danym układzie. Wystarczy tylko znajomość składu chemicznego układu wyrażona przez wzory chemiczne form i ich ładunek. Ma to zwłaszcza kapitalne znaczenie w przypadku układów red-ox zawierających formy organiczne. Podejście I jest o wiele bardziej dogodne, gdy bez problemu możemy określić stopień utlenienia.

6.4 Bilanse stężeniowe i ładunkowy

Z równań (6.8) – (6.11), (6.3) i (6.4) otrzymujemy bilanse stężeniowe dla I (6.15) i Cl (6.16):

$$F_2(\mathbf{x}) = [I^{-1}] + 3[I_3^{-1}] + 2([I_2] + [I_{2(s)}]) + [HIO] + [IO^{-1}] + [HIO_3] + [IO_3^{-1}] + [H_5IO_6] + [H_4IO_6^{-1}] + [H_3IO_6^{-2}] + 2[I_2Cl^{-1}] + [ICl] + [ICl_2^{-1}] - (C_0V_0 + CV)/(V_0+V) = 0 \quad (6.15)$$

$$F_3(\mathbf{x}) = [Cl^{-1}] + 2[Cl_2] + [HClO] + [ClO^{-1}] + [HClO_2] + [ClO_2^{-1}] + [ClO_2] + [ClO_3^{-1}] + [ClO_4^{-1}] + [I_2Cl^{-1}] + [ICl] + 2[ICl_2^{-1}] - C_{a0}V_0/(V_0+V) = 0 \quad (6.16)$$

i bilans ładunkowy (6.17), wyrażony za pomocą stężeń:

$$F_4(\mathbf{x}) = [H^{+1}] - [OH^{-1}] + [K^{+1}] - [I^{-1}] - [I_3^{-1}] - [IO^{-1}] - [IO_3^{-1}] - [H_4IO_6^{-1}] - 2[H_3IO_6^{-2}] - [Cl^{-1}] - [ClO^{-1}] - [ClO_2^{-1}] - [ClO_3^{-1}] - [ClO_4^{-1}] - [I_2Cl^{-1}] - [ICl_2^{-1}] = 0 \quad (6.17)$$

$F_i(\mathbf{x}) = 0$ ($i = 1, \dots, 4$), wyrażone równaniami (6.5), (6.15) – (6.17), tworzą kompletny zestaw bilansów związanych z danym układem. Wartości C_0 , C_{01} , C i V_0 są z góry założone w obliczeniach, V jest zmienną sterującą. Relacja $[K^{+1}] = (C_0V_0 + CV)/(V_0+V)$ nie jest rozpatrywana jako bilans stężeniowy, w porównaniu z innymi bilansami (6.5), (6.15) – (6.17), które zawierają więcej indywidualów. Przy założonych wartościach C_0 , C_{01} , C , V_0 i V (w danym punkcie miareczkowania), $[K^{+1}]$ jest liczbą, a nie zmienną, i jako taka wchodzi do bilansu stężeniowego (6.17).

6.5 Stałe równowagowe

Dodatkiem do bilansów są wyrażenia na stałe równowagi, łączące stężenia określonych indywiduów rozważanego układu. Oznaczając $A = F/(RT \ln 10) = 16,92$ dla $T = 298$ K, w rozważanym tu układzie mamy zależności:

$$\begin{aligned}
 [H^{+1}] &= 10^{-pH} ; [OH^{-1}] = 10^{-14+pH} ; [I^{-1}] = 10^{-pI} ; [Cl^{-1}] = 10^{-pCl} ; \\
 [I_2] &= [I^{-1}]^2 \cdot 10^{2 \cdot A \cdot (E - 0,621)} ; [I_3^{-1}] = [I^{-1}]^3 \cdot 10^{2 \cdot A \cdot (E - 0,545)} ; [IO^{-1}] = [I^{-1}] \cdot 10^{2 \cdot A \cdot (E - 0,49) + 2 \cdot pH - 2 \cdot pKw} ; \\
 [HIO] &= [IO^{-1}] \cdot 10^{10,6 - pH} ; [IO_3^{-1}] = [I^{-1}] \cdot 10^{6 \cdot A \cdot (E - 1,08) + 6 \cdot pH} ; [HIO_3] = [IO_3^{-1}] \cdot 10^{0,79 - pH} ; \\
 [H_5IO_6] &= [I^{-1}] \cdot 10^{8 \cdot A \cdot (E - 1,24) + 7 \cdot pH} ; [H_4IO_6^{-1}] = [H_5IO_6] \cdot 10^{-3,3 + pH} ; \\
 [H_3IO_6^{-2}] &= [I^{-1}] \cdot 10^{8 \cdot A \cdot (E - 0,37) + 9 \cdot pH - 9 \cdot pKw} ; \\
 [Cl_2] &= [Cl^{-1}]^2 \cdot 10^{2 \cdot A \cdot (E - 1,359)} ; [ClO^{-1}] = [Cl^{-1}] \cdot 10^{2 \cdot A \cdot (E - 0,88) + 2 \cdot pH - 2 \cdot pKw} ; \\
 [HClO] &= [ClO^{-1}] \cdot 10^{7,3 - pH} ; [ClO_2^{-1}] = [Cl^{-1}] \cdot 10^{4 \cdot A \cdot (E - 0,77) + 4 \cdot pH - 4 \cdot pKw} ; \\
 [ClO_2] &= [Cl^{-1}] \cdot 10^{5 \cdot A \cdot (E - 1,5) + 4 \cdot pH} ; [ClO_3^{-1}] = [Cl^{-1}] \cdot 10^{6 \cdot A \cdot (E - 1,45) + 6 \cdot pH} ; \\
 [ClO_4^{-1}] &= [Cl^{-1}] \cdot 10^{8 \cdot A \cdot (E - 1,38) + 8 \cdot pH} ; \\
 [I_2Cl^{-1}] &= [I_2] \cdot 10^{0,2 - pCl} ; [ICl] = [I_2]^{0,5} \cdot 10^{A \cdot (E - 1,105) - pCl} ; [ICl_2^{-1}] = [ICl] \cdot 10^{2,2 - pCl} \quad (8.18)
 \end{aligned}$$

Kompletny zestaw stałych równowagi dostarcza ilościową wiedzę o danym układzie i zmianach w nim zachodzących.

Należy tu zwrócić uwagę na fakt występowania jodu w formie osadu, $I_{2(s)}$. Jod charakteryzuje się ograniczoną rozpuszczalnością w roztworach wodnych, wynoszącą $s = 1,33 \cdot 10^{-3}$; należy to wziąć pod uwagę w kontekście rozpuszczalnej formy I_2 . Jeżeli całkowite stężenie jodu otrzymane z obliczeń $[I_{2tot}]$ jest większe od s , wtedy ten nadmiar traktujemy jako wytrącający się osad $[I_{2(s)}] = [I_{2tot}] - s$. Jeżeli $[I_{2tot}] \leq s$, wtedy $[I_{2(s)}] = 0$.

6.6 Procedura obliczeniowa

Dla czterech bilansów (6.5), (6.15) – (6.17) i korzystając z relacji między indywiduami (6.18), można wybrać układ czterech zmiennych niezależnych (skalarów), tworzących wektor

$$\mathbf{x} = [x_1, x_2, x_3, x_4]^T = [E, pH, pI, pCl]^T \quad (6.19)$$

który jest funkcją objętości V , $\mathbf{x} = \mathbf{x}(V)$; a T jest symbolem transponowania. Na etapie obliczeń, funkcja jest wyrażana wzorem:

$$F(\mathbf{x}(V)) = (F_1(\mathbf{x}(V)))^2 + (F_2(\mathbf{x}(V)))^2 + (F_3(\mathbf{x}(V)))^2 + (F_4(\mathbf{x}(V)))^2 \quad (6.20)$$

Funkcja (6.20) jest minimalizowana (optymalizowana), dla każdej wartości V osobno, za pomocą Optimization Toolbox Matlaba [80], który startuje od wartości startowych $\mathbf{x}_{start}(V)$ i poszukuje

wartości optymalnych $\mathbf{x}(V)$. W ten sposób, zależności $\mathbf{x} = \mathbf{x}(V)$ są otrzymywane dla różnych wartości V . To pozwala obliczać stężenia wszystkich form danego układu, patrz równanie (6.18). Na tej podstawie można przestawić wykresy funkcji: $E = E(V)$, $\text{pH} = \text{pH}(V)$ i wykresy specjacyjne $\log[X_i^{z_i}] = \varphi(V)$, lub wykresy $E = E(\Phi)$ (Rys. 6.1a), $\text{pH} = \text{pH}(\Phi)$ (Rys. 6.1b), $\log[X_i^{z_i}] = \varphi(\Phi)$ (Rys. 6.2, 6.3a,b), z ułamkiem zmiareczkowania Φ na osi odciętych, gdzie [15]

$$\Phi = \frac{C \cdot V}{C_0 \cdot V_0} \quad (6.21)$$

Użycie Φ zapewnia normalizację wykresów uzyskanych w ten sposób.

6.7 Prezentacja układów redox

6.7.1. Informacje wstępne

W tym podrozdziale, opiszemy i rozważymy niektóre układy D+T z jodem (I) i chlorem (Cl) wyszczególnione w tabeli 6.1. Odpowiedni bilans elektronowy (GEB) zapisujemy w następującej formie

$$\Omega_1 + \delta_2 \cdot \Omega_2 + \delta_{12} \cdot \Omega_{12} = \varphi_i \quad (6.22)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \Omega_1 = & (Z_I+1)[I^{-1}] + (3Z_I+1)[I_3^{-1}] + 2Z_I([I_2] + a \cdot [I_{2(s)}]) + (Z_I-1)([HIO] + [IO^{-1}]) + \\ & (Z_I-5)([HIO_3] + [IO_3^{-1}]) + (Z_I-7)([H_5IO_6] + [H_4IO_6^{-1}] + [H_3IO_6^{-2}]) \end{aligned} \quad (6.23)$$

$$\begin{aligned} \Omega_2 = & (Z_{Cl}+1)[Cl^{-1}] + 2Z_{Cl}[Cl_2] + (Z_{Cl}-1)([HClO] + [ClO^{-1}]) + (Z_{Cl}-3)([HClO_2] + [ClO_2^{-1}]) + \\ & (Z_{Cl}-4)[ClO_2] + (Z_{Cl}-5)[ClO_3^{-1}] + (Z_{Cl}-7)[ClO_4^{-1}] \end{aligned} \quad (6.24)$$

$$\Omega_{12} = (2Z_I+Z_{Cl}+1)[I_2Cl^{-1}] + (Z_I+Z_{Cl})[ICl] + (Z_I+2Z_{Cl}+1)[ICl_2^{-1}] \quad (6.25)$$

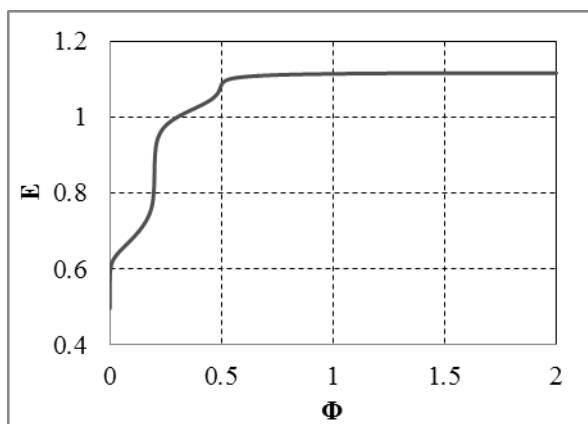
Wyrażenie φ_i ($i = 1, \dots, 5$) we wzorze (6.22) zależy od składu D i T. W równaniu (6.23), $a = 1$ w przypadku obecności jodu jako fazy stałej, $[I_{2(s)}] > 0$, gdy $[I_{2(s)}] = 0$ wtedy $a = 0$.

Tabela 6.1 Składy titranda D i titranta T w układach red-ox rozpatrywanych w tym rozdziale i związane z nimi równania na GEB, patrz (8.22) – (8.25); $\delta_2 = \delta_{12} = 0$ dla układów nr. 1, 2, 3.

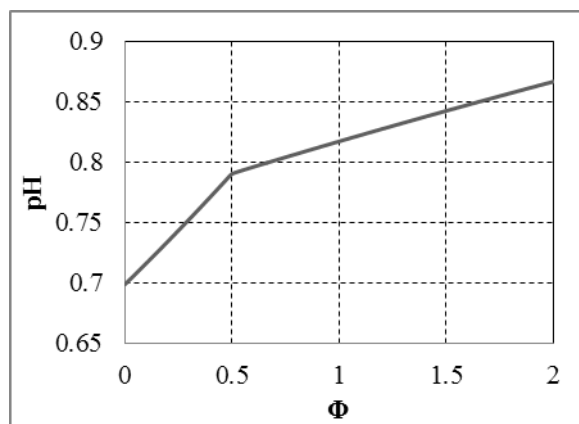
No.	Titrand, D (V_0)	Titrant, T (V)	GEB (Podejście I)
1	KIO_3 (C_0)	KI (C)	$\Omega_1 = ((Z_I - 5)C_0V_0 + (Z_I + 1)CV)/(V_0 + V)$
2	KI (C_0)	KIO_3 (C)	$\Omega_1 = ((Z_I + 1)C_0V_0 + (Z_I - 5)CV)/(V_0 + V)$
3	KIO_3 (C_0)	HI (C)	$\Omega_1 = ((Z_I - 5)C_0V_0 + (Z_I + 1)CV)/(V_0 + V)$
4	KI (C_0) + HCl (C_{a0})	KIO_3 (C)	$\Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_{12} = ((Z_I + 1)C_0V_0 + (Z_{Cl} + 1)C_{01}V_0 + (Z_I - 5)CV)/(V_0 + V)$
5	KI (C_0)	Cl_2 (C)	$\Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_{12} = ((Z_I + 1)C_0V_0 + 2Z_{Cl}CV)/(V_0 + V)$

6.7.2. Układ $\text{KIO}_3 \rightarrow \text{KI} + \text{HCl}$

Jest to układ nr 4 w tabeli 6.1. Wykresy na rysunkach 6.1 – 6.3 otrzymano dla $V_0 = 10$, $C_0 = 0.01$, $C_{01} = 0.2$ lub 5, $C = 0.1$. Strzałka “ \rightarrow ” oznacza, iż titrant T jest dodawany do titranda D, $T \rightarrow D$, i w ten sposób powstaje układ D+T. Trzeba zaznaczyć, że stężenia indywidualnych składników nie umieszczonych na wykresach specjacyjnych znajdowały się poniżej najniższej linii poziomej wykresu (Rys. 6.3). To samo odnosi się do pozostałych wykresów w tym rozdziale.

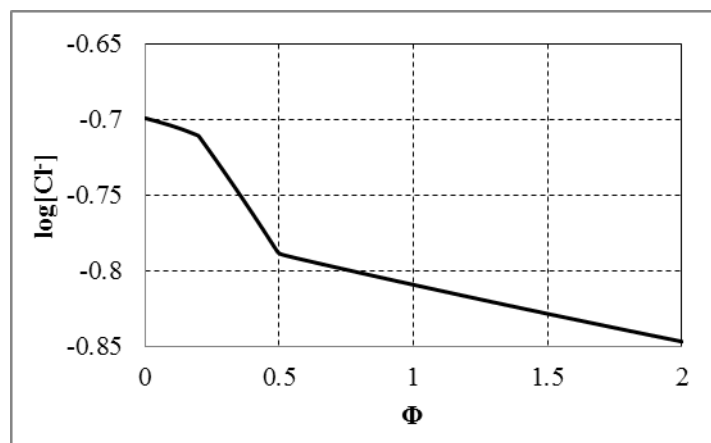


(6.1a)

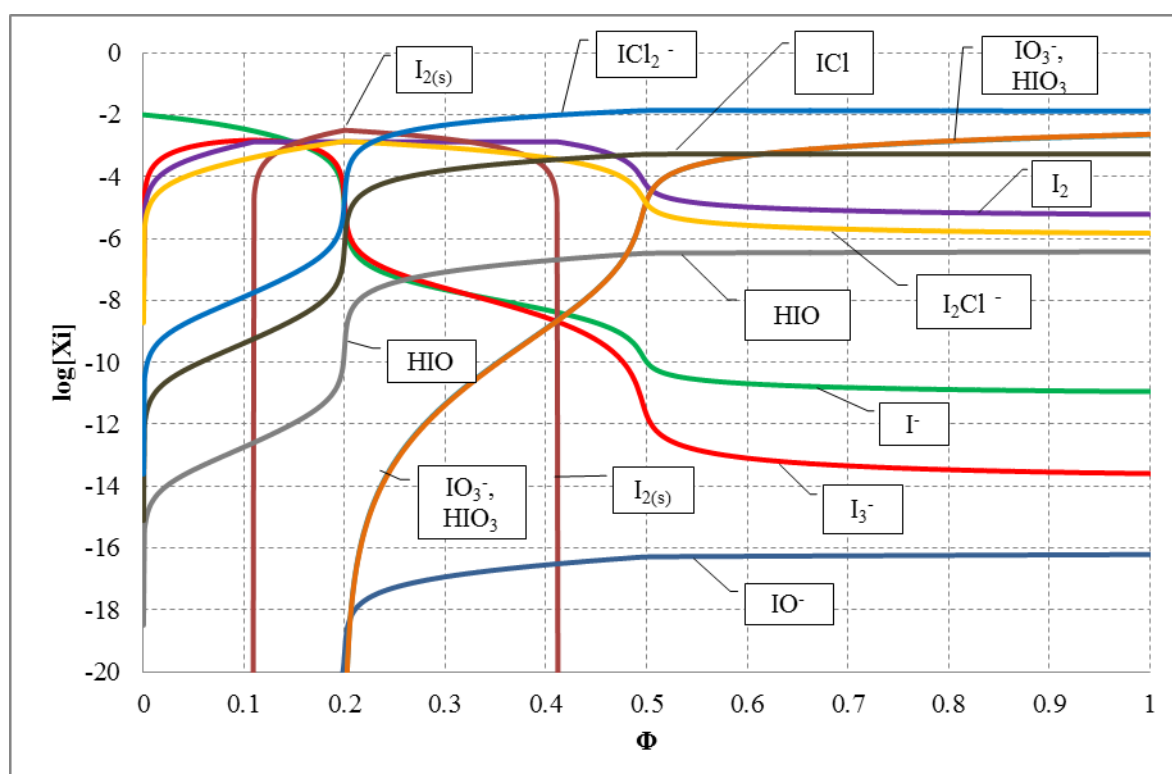


(6.1b)

Rys. 6.1. Zależności $E = E(\Phi)$ (6.1a) i $\text{pH} = \text{pH}(\Phi)$ (6.1b) wykreślone dla układu KIO_3 ($C = 0.1$) \rightarrow KI ($C_0 = 0.01$) + HCl ($C_{01} = 0.2$).



Rys. 6.2. Wykres zależności $\log[\text{Cl}^{-1}] = \varphi(\Phi)$ dla układu KIO_3 ($C = 0.1$) \rightarrow KI ($C_0 = 0.01$) + HCl ($C_{01} = 0.2$).



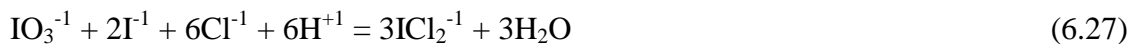
Rys. 6.3. Wykres zależności $\log[X_i^{z_i}] = \varphi_i(\Phi)$ dla różnych form jodu w układzie KIO_3 ($C = 0.1$) \rightarrow KI ($C_0 = 0.01$) + HCl ($C_{01} = 0.2$).

Nachylenie krzywej na Rys. 6.1b wskazuje na większe związanie protonów przy $\Phi < 0.5$ niż przy $\Phi > 0.5$. Z Rys. 6.2 wynika, że więcej jonów Cl^{-1} jest związane w zakresie $\Phi \in \langle 0.2, 0.5 \rangle$ niż poza tym przedziałem. Co więcej, wiązanie jonów Cl^{-1} w zakresach $\Phi \in \langle 0, 0.2 \rangle$ i $\Phi \in \langle 0.5, 2 \rangle$ przebiega w podobnym stopniu. W obrębie $\Phi \in \langle 0, 0.2 \rangle$, głównym indywiduum

(wśród I_2Cl^{-1} , ICl , ICl_2^{-1}) zawierającym jony Cl^{-1} , jest I_2Cl^{-1} . Reakcje, w której tworzone jest I_2Cl^{-1} można zapisać następująco:



Dla $\Phi \in \langle 0.2, 0.5 \rangle$, stężenie I_2Cl^{-1} spada monotonicznie, podczas gdy stężenia ICl i ICl_2^{-1} wzrastają, co można zapisać w postaci równań reakcji:

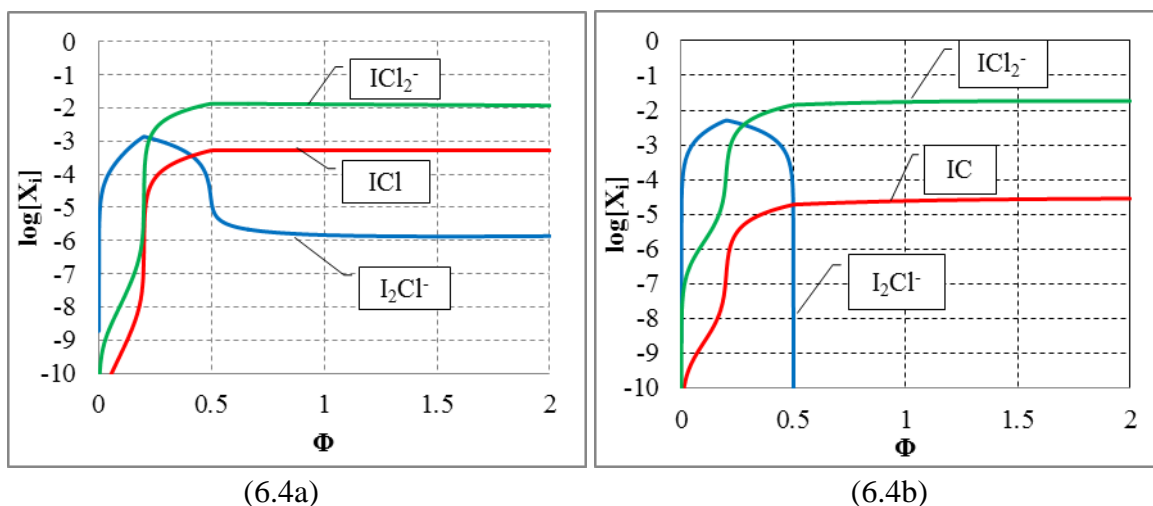


gdzie jony Cl^{-1} są wiązane w większym stopniu niż w obszarze $\Phi \in \langle 0, 0.2 \rangle$ (ICl_2^{-1} dominuje znacząco nad ICl , patrz Rys. 6.2). W obszarze $\Phi \in \langle 0, 0.5 \rangle$, tworzone są także inne formy jodu:

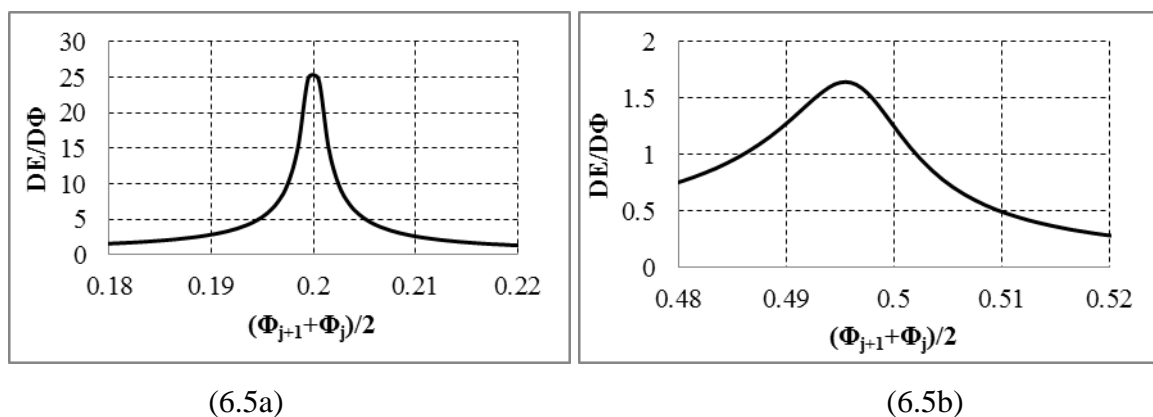


Liczba protonów wiązanych w reakcjach (6.26) – (6.31) jest ta sama: 6. To wyjaśnia odpowiedni przebieg linii wykresu na Rys. 6.1b. Spadek stężenia I_2Cl^{-1} na rzecz tworzących się indywidualów ICl_2^{-1} i ICl wyjaśnia równanie reakcji: $\text{I}_2\text{Cl}^{-1} + \text{Cl}^{-1} = \text{I}^{-1} + \text{ICl}_2^{-1}$ i $\text{I}_2\text{Cl}^{-1} = \text{I}^{-1} + \text{ICl}$ (w którym protony nie są zaangażowane), otrzymane z liniowej kombinacji równań (6.26) z (6.27) i (6.28), odpowiednio.

Aby wyjaśnić przebieg krzywej wykresu $\text{pH} = \text{pH}(\Phi)$ dla $\Phi > 0.5$, należy wziąć pod uwagę efekt rozcieńczenia. Do tego celu, weźmy $\text{pH}(0.5) = 0.7902$ i $\text{pH}(2.0) = 0.8665$, otrzymane z obliczeń komputerowych. Zakładając tylko efekt rozcieńczania, mamy $[\text{H}^+]_{2.0}/[\text{H}^+]_{0.5} = (1 + 0.5 \cdot C_0/C)/(1 + 2.0 \cdot C_0/C) = 1.05/1.2$, i po wtóre $\text{pH}(0.5) + 0.0580 = 0.8482$; to wartość ta jest o około 0.0183 niższa niż wartość prawdziwa. W nawiązaniu do Rys. 6.2 dla $\Phi > 0.5$, można znów napisać równanie (6.26), które jest kombinacją równań: (6.29) i $\text{I}_2 + \text{Cl}^{-1} = \text{I}_2\text{Cl}^{-1}$, gdzie jon I_2 jest wiązany, patrz wykres dla I_2 na Rys. 6.3. Względna dominacja ICl_2^{-1} nad innymi mieszanymi indywidualami (ICl_2^{-1} , ICl , I_2Cl^{-1}) wzrasta wraz ze wzrostem C_{01} (porównaj. 6.4a,b). Punkty przegięcia na krzywej $E = E(\Phi)$ (Rys. 6.1a) odpowiadają dokładnie (Rys. 6.5a) lub w przybliżeniu (Rys. 6.4b) odpowiednim punktom stechiometrycznym.

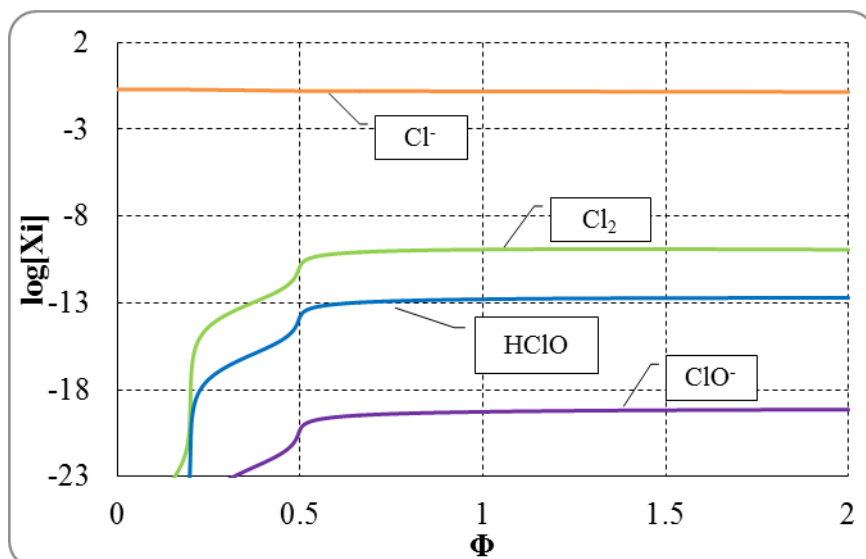


Rys. 6.4. Wykresy $\log[X_i^{z_i}] = \varphi_i(\Phi)$ dla mieszanych indywiduów: I_2Cl^- , ICl , ICl_2^- przy $C_0 = 0.01$, $C = 0.1$,: (6.4a) przy $C_{01} = 0.2 \text{ mol/L}$ (wyciągnięte z Rys. 6.3); (6.4b) przy $C_{01} = 5 \text{ mol/L}$.



Rys. 6.5. Stosunek $DE/D\Phi = (E_{j+1} - E_j)/(\Phi_{j+1} - \Phi_j)$ vs. $(\Phi_{j+1} + \Phi_j)/2$ w okolicy $\Phi = 0.2$ (6.5a) i $\Phi = 0.5$ (6.5b) dla układu wyszczególnionego na Rys. 6.4a.

Na Rys. 6.6, widzimy że stężenia tlenowych form pochodzących od jonów Cl^- są niskie, tzn., że chlorki utleniają się w znikomym stopniu; maksymalne zaś stężenie Cl_2 , jako głównego produktu utleniania, wynosi $[\text{Cl}_2] = 10^{-9.9}$. Maksymalne stężenia pozostałych form nie uwzględnionych na Rys. 6.6 (czyli HClO_2 , ClO_2^- , ClO_2 , ClO_3^- , ClO_4^-), są poniżej 10^{-23} ; dla porównania, $\log[X_i^{z_i}] = \log(1/N_A) = -23.78$. W takim przypadku, uproszczenie modelu, gdzie tlenowe formy chloru są nie uwzględniane, może być zastosowany. Innymi słowy, reakcja gdzie KIO_3 (C) jest dodawane do KI (C_0) + HCl (C_{01}) może być rozpatrywana, w zasadzie, jako reakcja synproporcjonacji, w której tylko formy jodu biorą udział. Formy nadjodanów można także pominąć; np. $\max[\text{H}_5\text{IO}_6] = 10^{-21.8}$.



Rys. 6.6. Porównanie stężeń niektórych form chloru w układzie KIO_3 ($C = 0.1$) \rightarrow KI ($C_0 = 0.01$) + HCl ($C_{01} = 0.2$).

6.7.3 Układ $\text{HI} \rightarrow \text{KIO}_3$

Jest to układ nr 3 w Tabeli 6.1. Krzywe umieszczone na Rys. 6.7a,b,c odnoszą się do miareczkowania $V_0 = 100$ mL KIO_3 ($C_0 = 0.01$) za pomocą V mL HI ($C = 0.1$). Wykresy $E = E(\Phi)$ (Rys. 6.7a) i $\text{pH} = \text{pH}(\Phi)$ (Rys. 6.7b) są bardzo interesujące, ze względu na praktyczną niemożliwość eksperymentalnego śledzenia początkowych części krzywej miareczkowania. Jakościowe i ilościowe wnioski mogą być poczynione prawidłowo na bazie przebiegu krzywych specyacyjnych na Rys. 6.7c.

Zmiany pH i E w początkowych częściach krzywych miareczkowań dla tego synproporcjonalnego układu zostały przedstawione w powiększonej skali na Rys. 6.8 a,b. Po dodaniu 10^{-4} mL 0.1 mol/L HI , pH spada z 7.00 do 6.066 , wtedy uzyskuje minimalną wartość 5.626 przy V ok. 10^{-3} mL (Rys. 6.8a) i wzrasta, osiąga spłaszczone maksimum 5.981 przy $\Phi \approx 0.57$, i znowu opada.

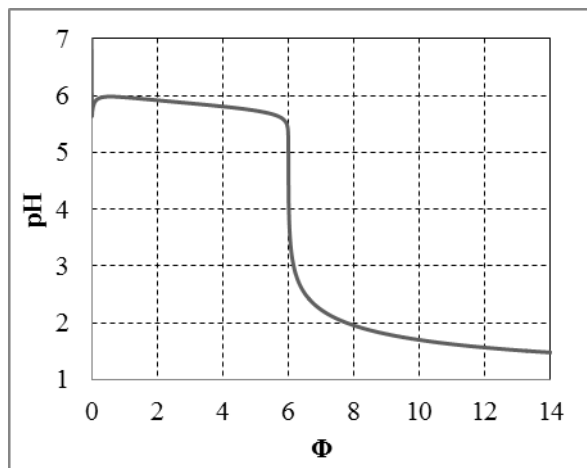
HI wprowadza jony H^{+1} i I^{-1} biorące udział w reakcjach:



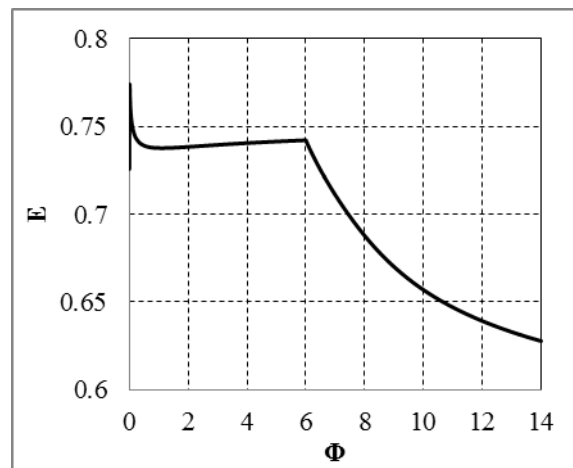
Należy zauważyć, że jony IO_3^{-1} działają jak sześciohydroksylova zasada; jeden jon IO_3^{-1} wiąże się z sześcioma jonami H^{+1} (porównaj z [40] i równaniami 6.26-6.31). Zauważmy, że jedna szósta część jonów I^{-1} wprowadzonych z HI nie bierze udziału w reakcji (6.32) i (6.33), gdyż jony te biorą udział w reakcji:



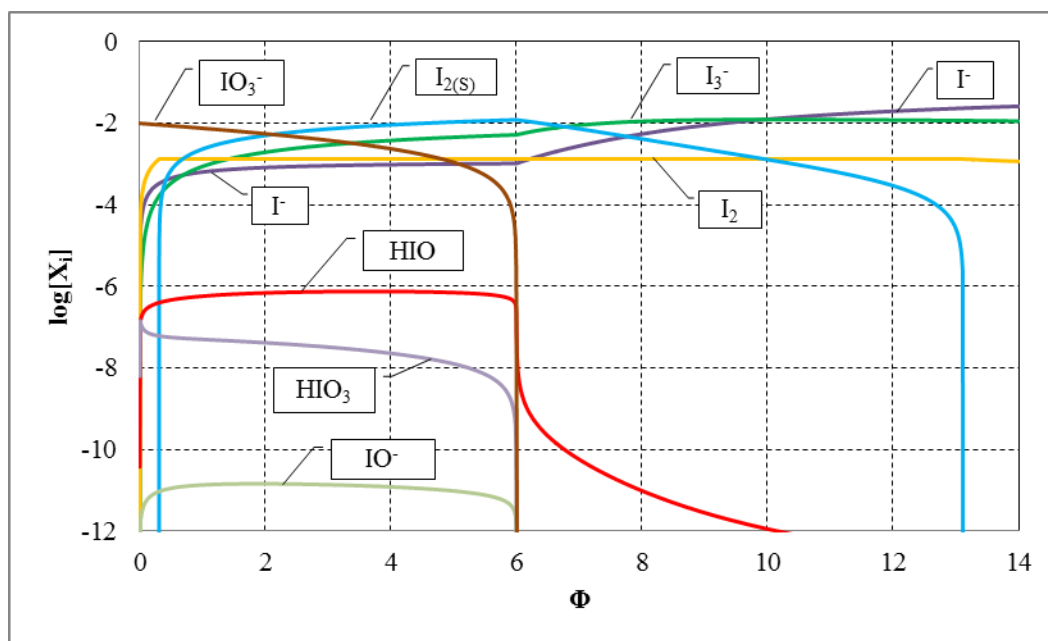
i powodują stopniowe rozpuszczanie się osadu $\text{I}_{2(s)}$; jest to potwierdzone przez relatywnie wysokie stężenie jonów I_3^- , pokazane na wykresie specyjnym (Rys. 6.7c).



(6.7a)



(6.7b)

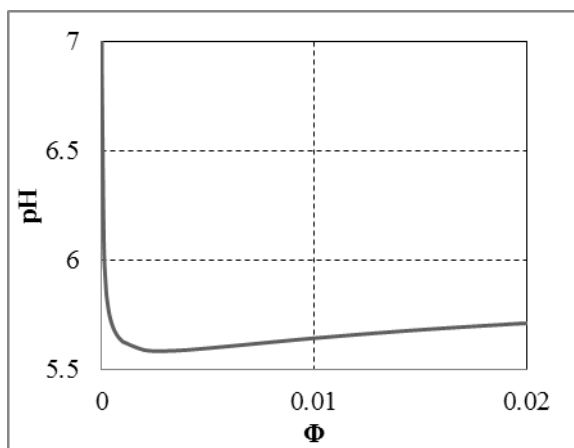


(6.7c)

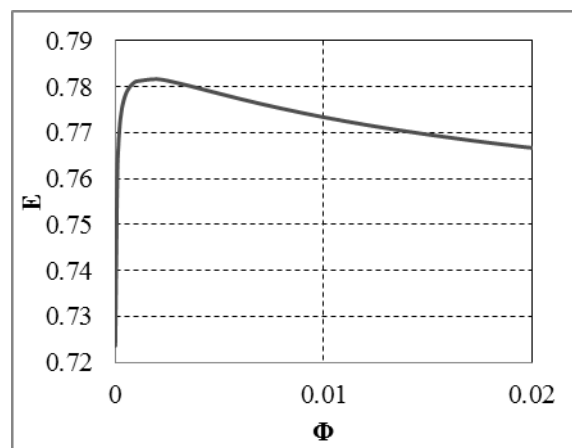
Rys. 6.7. Wykresy zależności $\text{pH} = \text{pH}(\Phi)$ (6.7a), $E = E(\Phi)$ (6.7b) i (6.7c) dynamiczny specyjny wykres dla układu $\text{HI} (C = 0.1) \rightarrow \text{KIO}_3 (C_0 = 0.01)$.

Po praktycznie całkowitym związaniu form jodanowych (np., przy $\Phi = 6.01$ mamy $[\text{IO}_3^-] \approx 10^{-12}$, i $[\text{HIO}_3] \approx 10^{-15.5}$), dalsze dodawanie roztworu HI wprowadza jony H^+ , które nie są dłużej wiązane w reakcjach (6.32) i (6.33). Wtedy pH roztworu spada gwałtownie i jony I^- wchodzi

powoli w reakcje (6.34), co prowadzi ostatecznie do kompletnego rozpuszczenia osadu $I_{2(s)}$ przy Φ ok. 13. Godne zauważenia jest to, że stężenie I_3^{-1} wzrasta monotonicznie, pomimo efektu rozcieńczenia roztworu; np. $\Phi = 10$ odpowiada to dwukrotnemu rozcieńczeniu.



(6.8a)



(6.8b)

Rys. 6.8. Powiększone wykresy zależności pH vs. Φ (6.8a) i E vs. Φ (6.8b) odpowiadają początkowym częścią krzywych prezentowanych na Rys. 6.7a,b.

Przebieg krzywej $E = E(\Phi)$ jest także interesujący. Jak wynika z Rys. 6.8b, relatywnie znaczący wzrost E następuje w początkowym fragmencie przebiegu krzywej: od 0.726 V przy $\Phi = 0$ do 0.781 V przy $\Phi = 10^{-3}$. Ponadto niemonotoniczny przebieg krzywej kończy się wyraźnym załamaniem przy $\Phi = 6$; za nim następuje monotoniczny spadek wartości E.

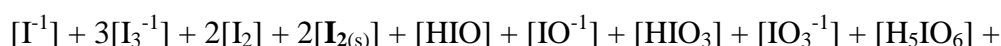
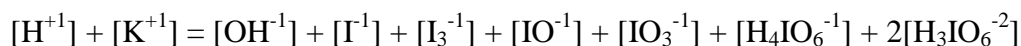
Niemonotoniczne przebiegi funkcji $pH = pH(\Phi)$ dla kilku układów redox zaprezentowano wcześniej w pracach [36, 40, 108], a także dla kilku układów z binarnymi rozpuszczalnikami [23, 24], natomiast niemonotoniczny przebieg funkcji $E = E(\Phi)$ dla układów redox został opisano po raz pierwszy w tej pracy. Fakty te stoją w sprzeczności z twierdzeniami Grana [109], że wszystkie krzywe miareczkowań redox przebiegają monotonicznie.

6.7.4. Układ $KI \rightarrow KIO_3$ i $KIO_3 \rightarrow KI$

Ten podrozdział dotyczy układów nr 1 i 2 w tabeli 6.1. Odnosimy się tu do układu D+T otrzymanego przez dodanie (a) V mL $C = 0.1$ mol/L KI do $V_0 = 10$ mL $C_0 = 0.01$ mol/L KIO_3 , oraz (b) V mL $C = 0.1$ mol/L KIO_3 do $V_0 = 10$ mL $C_0 = 0.01$ mol/L KI. Są to przykłady układów

synproporcjonacji, w których reakcje red-ox zachodzą w niewielkim stopniu. Odpowiednie krzywe miareczkowania umieszczone są na Rys. 6.9a,b,c i 6.10a,b,c.

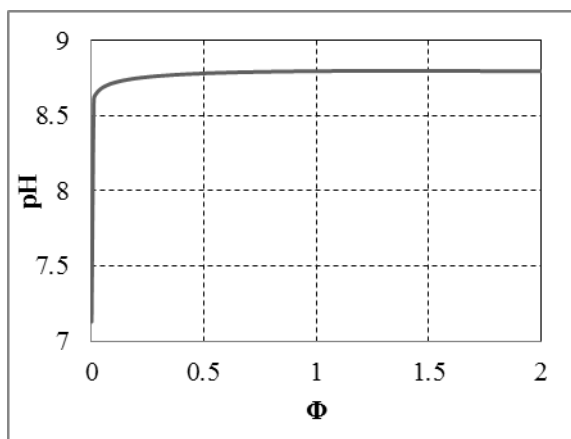
Osobno roztwory KIO_3 i KI są obojętne, $\text{pH}(\Phi=0) = 7.00$. Jednak, mieszanina tych roztworów ma charakter lekko alkaliczny (Rys. 6.9a, 6.10a), jest to spowodowane tworzeniem się śladowych ilości produktów wyszczególnionych na Rys. 6.9c, 6.10c. Charakter alkalizujący tych reakcji został wyjaśniony równaniami (6.29) i (6.31), w których protony są zużywane, przy $[\mathbf{I}_{2(s)}] = 0$. Po dodaniu bilansów:



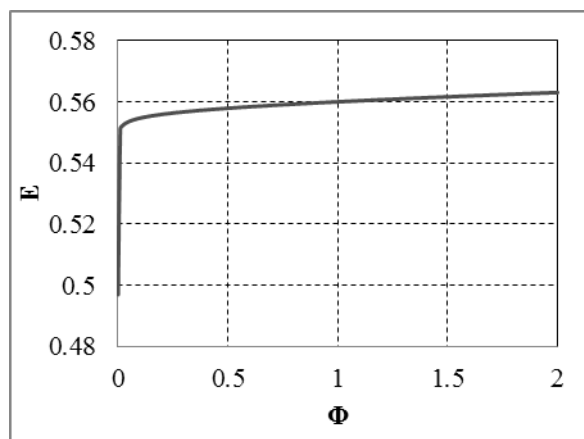
otrzymamy

$$[\text{H}^+] + 2[\text{I}_3^-] + 2[\text{I}_2] + 2[\mathbf{I}_{2(s)}] + [\text{HIO}] + [\text{HIO}_3] + [\text{H}_5\text{IO}_6] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{IO}_6^{-2}] \quad (8.35)$$

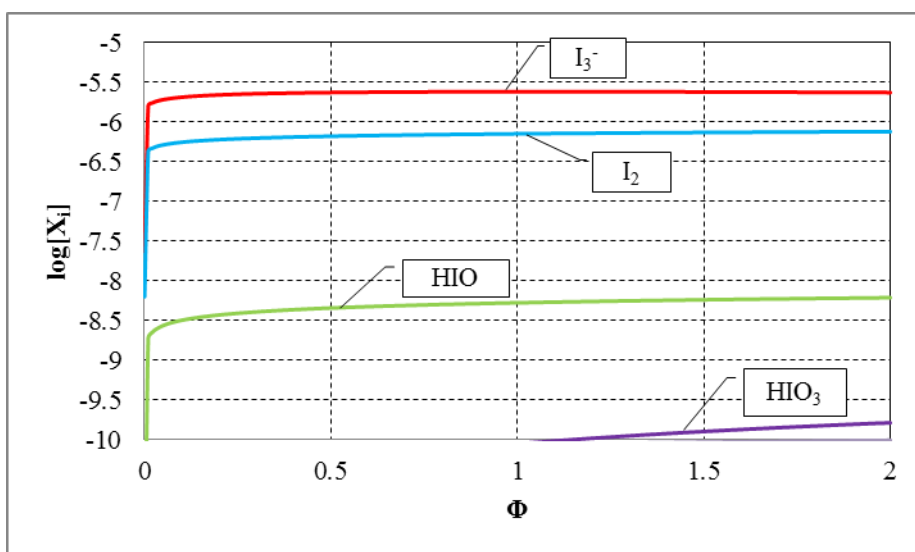
Odnosząc się do układu $\text{KI} (C = 0.1) \rightarrow \text{KIO}_3 (C_0 = 0.01)$, przy $\Phi = 2$ możemy uprościć równanie (6.35) do postaci $[\text{OH}^-] \cong 2[\text{I}_3^-] + 2[\text{I}_2] = 2 \cdot 10^{-5.6265} + 2 \cdot 10^{-6.1187}$; wtedy otrzymamy $\text{pH}(2) = 8.796$. Stosując równanie (6.35) do danych otrzymanych z układu $\text{KIO}_3 (C = 0.1) \rightarrow \text{KI} (C_0 = 0.01)$ przy $\Phi = 2$, można uprościć go do postaci $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-5.3545} + 2 \cdot 10^{-6.1479}$, skąd otrzymujemy $\text{pH}(2) = 9.011$.



(6.9a)

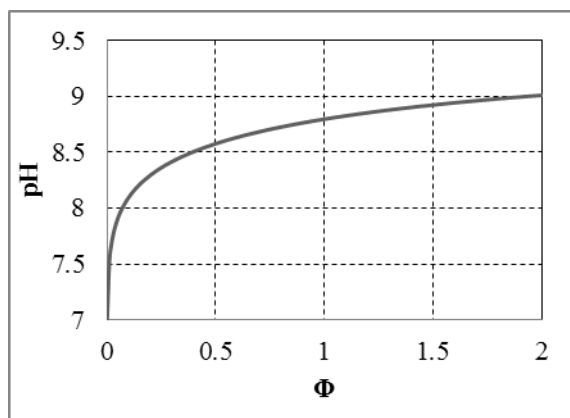


(6.9b)

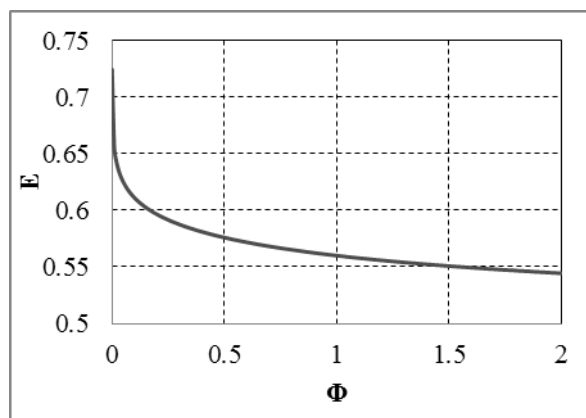


(6.9c)

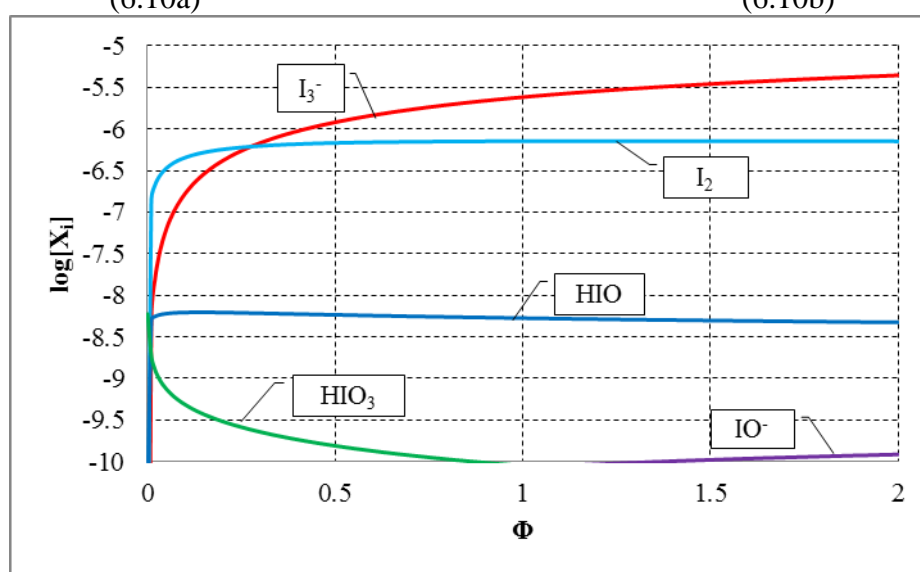
Rys. 6.9 Wykres zależności $\text{pH} = \text{pH}(\Phi)$ (6.9a) i $E = E(\Phi)$ (6.9b) oraz (6.9c) wykres specjacyjny dla układu KIO_3 ($C = 0.1$) \rightarrow KI ($C_0 = 0.01$).



(6.10a)



(6.10b)

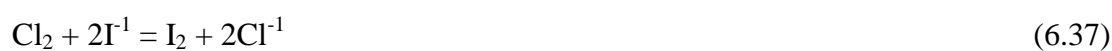
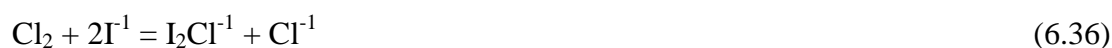


(6.10c)

Rys. 6.10. Wykres zależności $\text{pH} = \text{pH}(\Phi)$ (6.10a), $E = E(\Phi)$ (6.10b), oraz wykres specjacyjny (6.10c) dla układu $\text{KI} (C = 0.1) \rightarrow \text{KIO}_3 (C_0 = 0.01)$.

6.7.5. Układ $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{KI}$

Ten podrozdział dotyczy układu 5 z tabeli 6.1. Krzywe odnoszące się do miareczkowania $V_0 = 10 \text{ mL KI} (C_0 = 0.01)$ za pomocą $V \text{ mL Cl}_2 (C = 0.1)$ przedstawione są na Rys. 6.11a,b,c,d,e, 6.12 i 6.13a,b. W szczególności, z Rys. 6.11c,d,e można określić następujące reakcje główne zachodzące w obszarze $\Phi \in (0, 0.5)$:

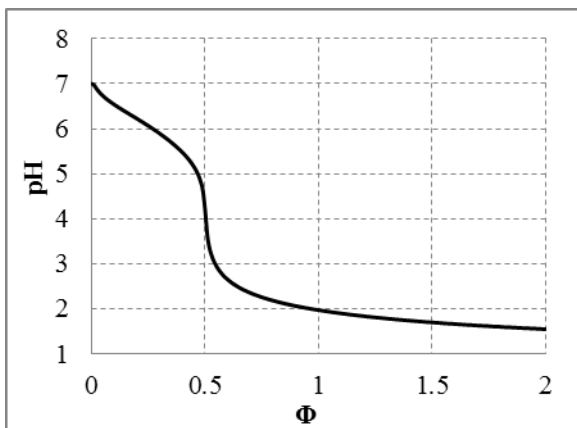


Dla $\Phi > 0.5$, wzrost stężeń IO_3^{-1} i HIO_3 jest spowodowany reakcjami: $5\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 10\text{Cl}^{-1} + 2\text{IO}_3^{-1} + 12\text{H}^{+1}$ i $5\text{Cl}_2 + \text{I}_{2(s)} + 6\text{H}_2\text{O} = 10\text{Cl}^{-1} + 2\text{IO}_3^{-1} + 12\text{H}^{+1}$ (patrz Rys. 9.11c). Stężenie jonów I_3^{-1} spada w rezultacie stopniowego zużycia jonów I^{-1} w trakcie miareczkowania.

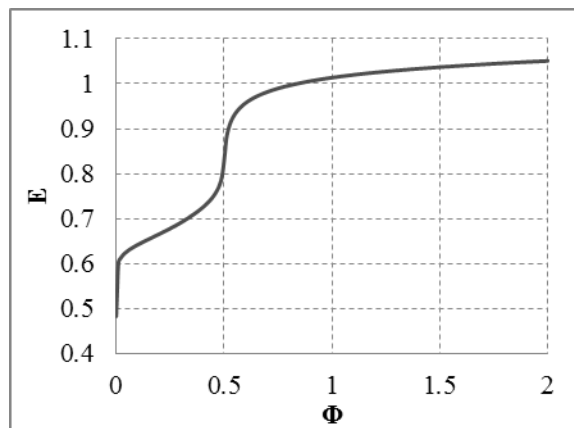
Dysproporcjonację Cl_2 w roztworach wodnych, i stopień dysproporcjonacji wzrastający wraz z rozcieńczeniem (wzrost pC) Cl_2 przedstawiono na Rys. 6.12. Dysproporcjonacja zachodzi zgodnie z równaniem:



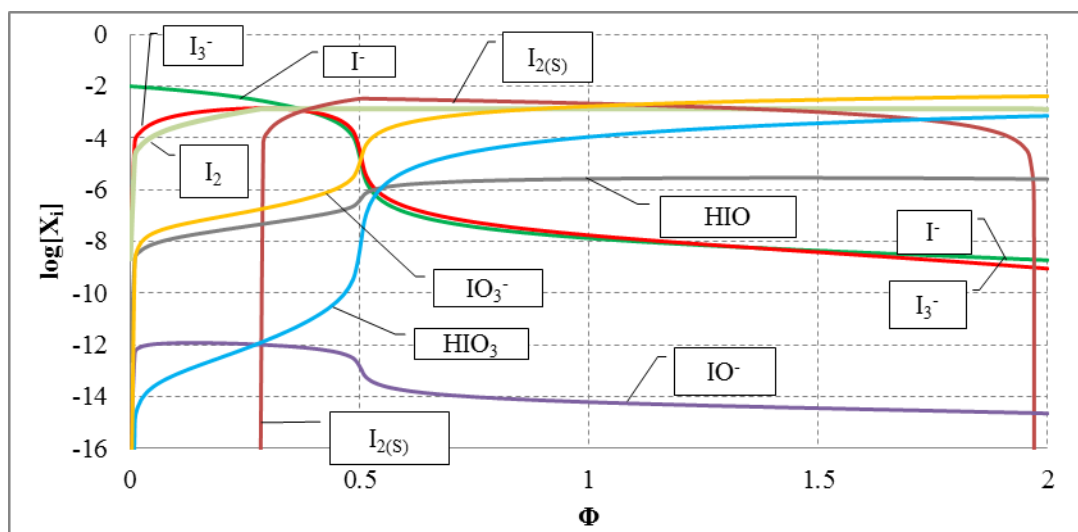
Oznacza to że każda cząsteczka Cl_2 daje 2 jony H^{+1} (ClO_4^{-1} i Cl^{-1} są anionami mocnych kwasów), i w takim razie $\text{pH} = \text{pC} - \log 2$ dla $\log C < 6$ (patrz Rys. 6.13a). Daje to spadek E (Rys. 6.13b) i (oczywisty) wzrost pH (Rys. 6.13a) wraz ze wzrostem wartości pC. Odstęp między linią Cl^{-1} i ClO_4^{-1} na Rys. 6.12 wynosi ok. $\log 7 = 0.845$, zgodnie z równaniem (6.39).



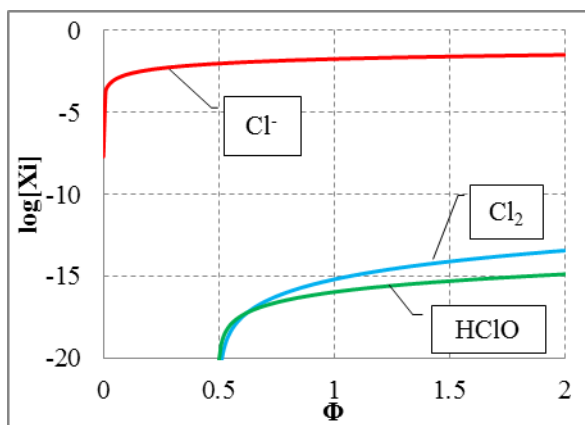
(6.11a)



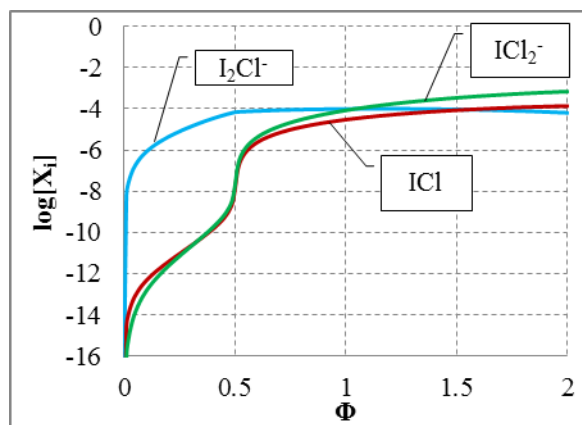
(6.11b)



(6.11c)

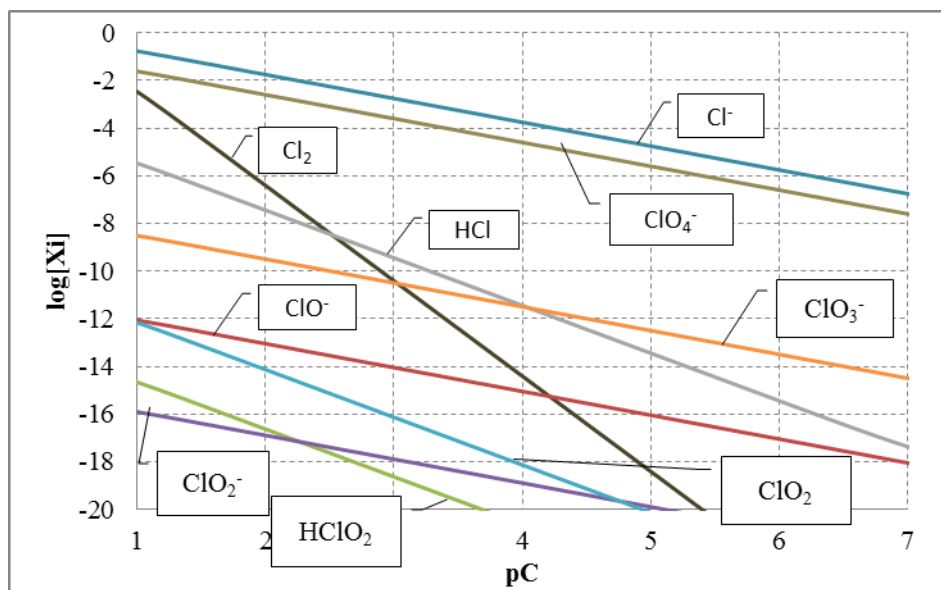


(6.11d)

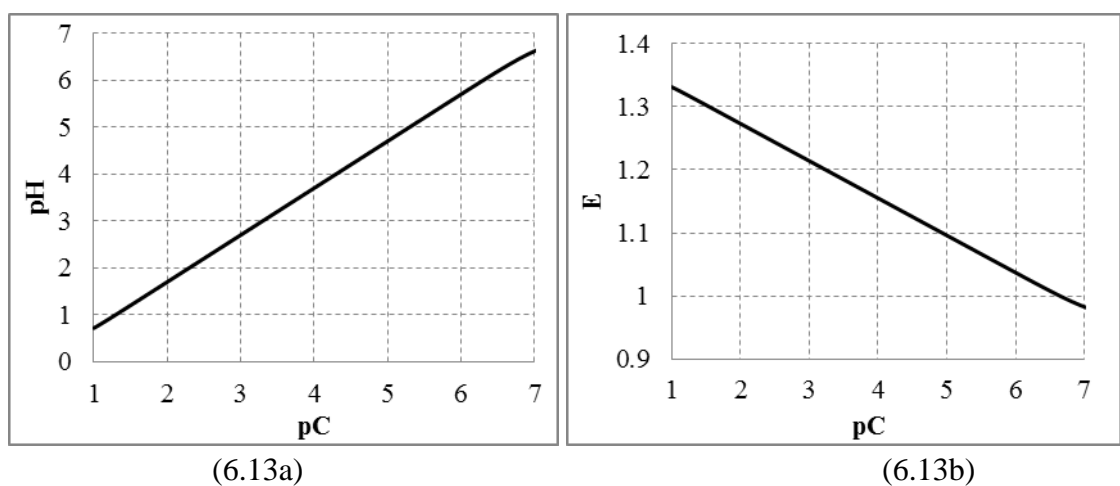


(6.11e)

Rys. 6.11. Wykresy zależności $\text{pH} = \text{pH}(\Phi)$ (6.11a), $E = E(\Phi)$ (6.11b) i wykres specyjacyjny dla I (6.11c), Cl (6.11d), i (6.11e) indywiduów mieszanych w układzie Cl_2 ($C = 0.1$) \rightarrow KI ($C_0 = 0.01$),



Rys. 6.12. Wykres dysproporcjonacji Cl₂ (C mol/L) w roztworze wodnym; pC = -logC.



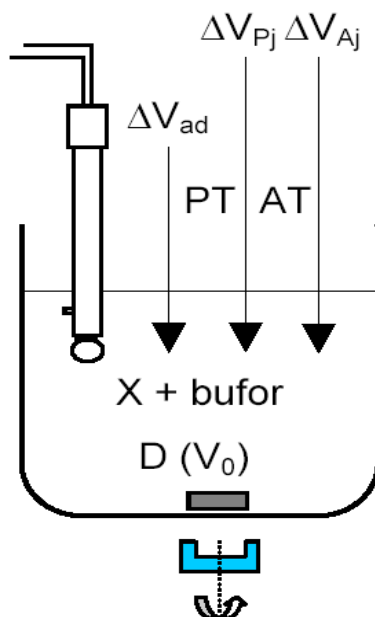
Rys. 6.13. Wykresy zależności pH vs. pC (6.13a) i E vs. pC (6.13b) dla C mol/L Cl₂.

7. MIARECZKOWANIE pH-STATYCZNE

7.1. Wprowadzenie

Miareczkowanie pH–statyczne zostało niedawno (2002 r.) opracowane przez Macca i współpracowników [80-84], którzy zajmowali się jedynie prostymi układami kompleksometrycznymi, którym towarzyszyło generowanie protonów. W niniejszej pracy zaprezentowano rozwinięcie tej idei na analizy w bardziej złożonych układach analitycznych.

Procedura analityczna realizowana w trakcie miareczkowania pH–statycznego zakłada naprzemienne dodawanie (1) titranta głównego (*primary*) (PT) i (2) titranta pomocniczego (*auxiliary*) (AT) do roztworu miareczkowanego (D) zawierającego analit X (np. Zn^{+2}) i bufor (np. octanowy) o niskiej pojemności buforowej. Dodatkowo, początkową wartość $pH = pH_0$ można ustalić za pomocą jednorazowej porcji (ΔV_{ad}) titranta dodatkowego (*adjusting titrant*, AD). Titrant dodatkowy (AD) jest roztworem mocnego kwasu (HA) lub mocnej zasady (MOH), patrz Rys. 7.1. Dodawanie AT w celu doprowadzenia pH uprzednio zmienionego dodatkiem porcji PT do ustalonej wstępnie wartości pH_0 przypomina (z analitycznego i technicznego punktu widzenia) miareczkowanie do wstępnie wybranej wartości pH_0 (*preset pH-value*).



Rys. 7.1 Zestaw do miareczkowania pH–stycznego; ΔV_{Pj} i ΔV_{Aj} ($j=1,\dots,N$) - objętości tytrantów: PT i AT dodawanych naprzemiennie do $V_0+\Delta V_{ad}$ ml roztworu D+AD złożonego z V_0 ml roztworu miareczkowanego (D) i ΔV_{ad} ml roztworu tytranta dodatkowego (AD).

Miareczkowanie właściwe polega na dodawaniu małej porcji ΔV_{P1} tytranta głównego (PT) zawierającego reagent (np. EDTA = $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$) do D. W wyniku reakcji następuje wówczas uwalnianie protonów, np. w reakcji kompleksowania:



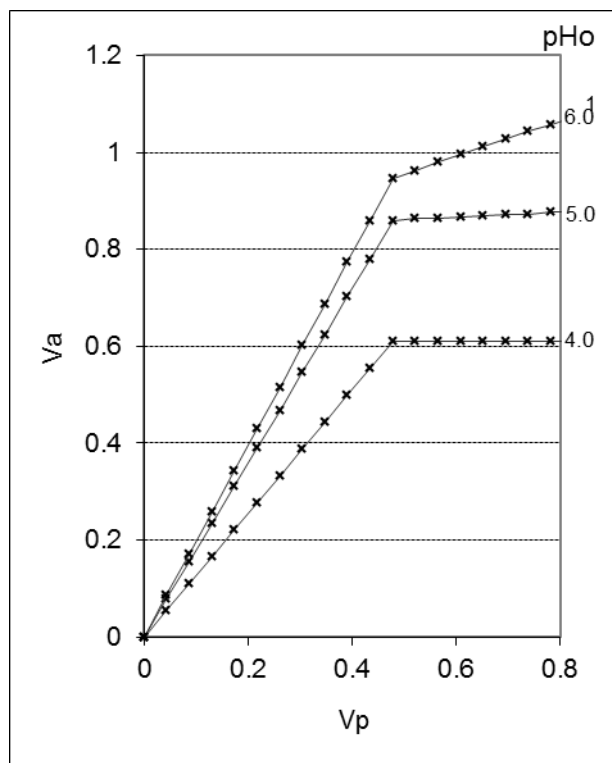
Protony te są zobojętniane przez dodatek ΔV_{A1} ml tytranta pomocniczego (NaOH), aż wartość $\text{pH} = \text{pH}_0$ zostanie osiągnięta powtórnie. Naprzemienne dodatki ΔV_{Pj} ml PT i ΔV_{Aj} ml AT są powtórzone $N-1$ razy ($j = 1,\dots,N$), każdorazowo z dodatkiem ΔV_{Aj} wiąże się potrzeba powrotu do wartości pH_0 . Całkowite objętości PT i AT dodane po j -tej parze operacji są równe odpowiednio $V_{Pj} = \sum_{i=1}^j \Delta V_{Pi}$ i $V_{Aj} = \sum_{i=1}^j \Delta V_{Ai}$. Regułą jest dodawanie tytranta głównego identycznymi równymi porcjami, czyli $\Delta V_{Pi} = \Delta V_{P1} = \text{const}$ a stąd $V_{Pj} = j \cdot \Delta V_{P1}$ ($j = 1, 2, \dots, N$). Jeżeli postulat addytywności roztworów jest spełniony, wówczas całkowita objętość roztworu miareczkowanego po j -tej operacji wynosi:

$$W_j = V_0 + \Delta V_{ad} + V_{Pj} + V_{Aj} \quad (7.2)$$

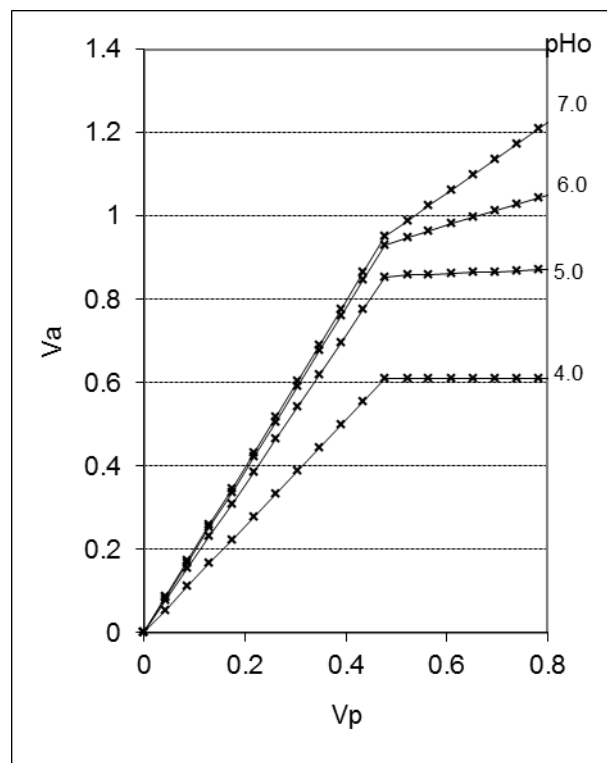
Zestaw punktów (V_{Pj}, V_{Aj}) zawiera wartości V_{Pj} mniejsze i większe niż objętość V_r odpowiadająca punktowi równoważnikowemu tj. $V_{Pj} \leq V_r$ ($j = 1, \dots, r$) i $V_{Pj} > V_r$ ($j = r+1, \dots, N$); w pracy [84]

założono, że $V_T/(\Delta V_{P1}) \approx 10$ i $V_{PN}/(\Delta V_{P1}) \approx 20$, jeżeli były dodawane równe porcje $\Delta V_{Pj} = \Delta V_{P1}$. Punkty (V_{Pj}, V_{Aj}) w układzie współrzędnych (V_P, V_A) są rozmieszczone wzdłuż linii łamanej składającej się z dwóch odcinków, a punkt przecięcia przedłużeń tych odcinków stanowi punkt równoważnikowy $V_P = V_T$.

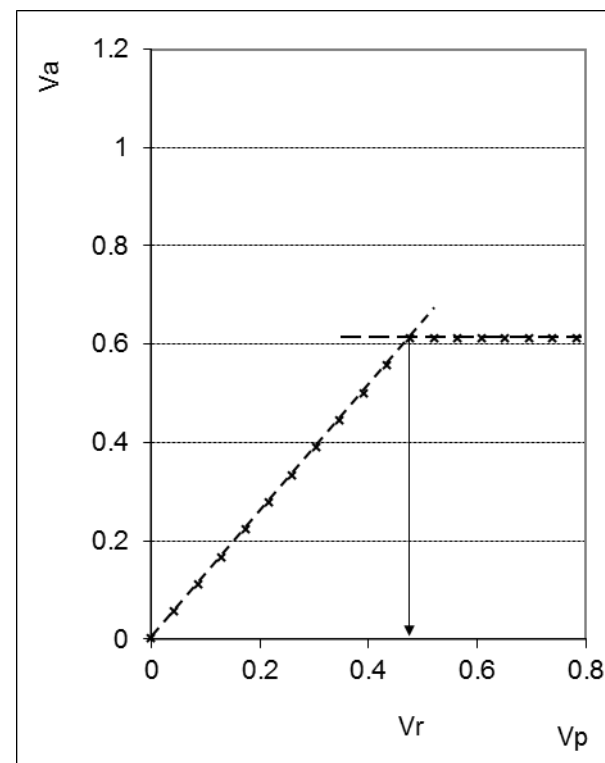
Przebieg krzywych otrzymanych tą metodą zależy od: (a) wartości pH_0 , (b) rodzaju i (c) całkowitego stężenia buforu użytego do analizy, (d) wpływu czynników towarzyszących reakcji głównej – tu (7.1); wszystkie te czynniki są wzajemnie powiązane. Przykładowo, buforujące działanie pary $\text{H}_{i+1}\text{L}^{+i+1-n}/\text{H}_i\text{L}^{+i-n}$, określone stałą dysocjacji $k_{q-i} = [\text{H}^+][\text{H}_i\text{L}^{+i-n}]/[\text{H}_{i+1}\text{L}^{+i+1-n}]$ (q – maksymalna liczba protonów przyłączająca się do L^n), zależy od różnicy $|\text{pH}_0 - \text{pk}_{q-i}|$ i jest uzależnione także od całkowitego stężenia tego buforu.



(7.2a)



(7.2b)



(7.2c)

Rys. 7.2. Miareczkowanie pH–statyczne przy określonej wartości pH_0 ; PT = EDTA (0.1 mol/l), AT = NaOH (0.1 mol/l); AD = HCl (0.1 mol/l) lub NaOH (0.1 mol/l); D = titrand ($V_0=20$ ml) zawierający $ZnSO_4$ (0.0024 mol/l) i (7.2a) HAc (0.001 mol/l) + NaAc (0.001 mol/l) lub (7.2b) H_2Mal (0.002 mol/l); (7.2c) sposób graficznego określania położenia V_r na krzywej z rys. 7.2a przy $pH_0 = 5.0$); HAc = kwas octowy, H_2Mal = kwas maleinowy.

7.2. Złożoność układów chemicznych w miareczkowaniu pH–statycznym

Reakcje chemiczne w roztworach wodnych dzielone są zwyczajowo na: (a) kwasowo–zasadowe, (b) redoks, (c) kompleksowania i (d) strąceniowe. Jednak podstawowe typy reakcji są praktycznie nie spotykane w czystej formie, poza prostymi układami kwasowo–zasadowymi. W przypadku reakcji ZnSO_4 z EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$) w środowisku buforu amoniakalnego, zachodzą jednocześnie procesy: kompleksowania, dysocjacji i hydrolizy [68]. W wielu ważnych z analitycznego punktu widzenia układach redoksowych, reakcjom redoks towarzyszą, z reguły, reakcje kwasowo–zasadowe i reakcje kompleksowania, a niekiedy reakcje precypitacji. Innym przykładem jest wpływ obecności HgCl_2 w titrandzie z $\text{KIO}_3 + \text{HCl} + (\text{HgCl}_2) + \text{H}_2\text{SeO}_3$ miareczkowanym kwasem askorbinowym ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) [14,119]. W układzie tym przebiegają wszystkie cztery podstawowe typy reakcji, i to z udziałem różnych składników tego układu. Stopień złożoności tego układu charakteryzuje fakt, że do jego opisu, w wersji podstawowej, użyto 36 niezależnych stałych równowagi obejmujących składniki wchodzące w skład siedmiu bilansów: elektronowego, ładunkowego i pięciu bilansów stężeniowych [62].

W celu ilustracji zmian zachodzących w układzie współrzędnych (V_P , V_A), Maccà [83, 84] przeprowadził obliczenia w oparciu o warunkowe stałe trwałości. W przypadku stosowania warunkowych stałych trwałości nieuniknione jest stosowanie wielu uproszczeń. O wiele większe możliwości obliczeniowe dają iteracyjne programy komputerowe bazujące na wykorzystaniu bilansów (ładunkowego, stężeniowych i elektronowego – dla układów redoks) oraz kompletnego zestawu termodynamicznych stałych równowagowych [36, 37]. W tej pracy wykorzystano procedurę iteracyjną MINUIT do budowy programów symulujących przebieg krzywych miareczkowania pH–statycznego. Przykładem takiego programu jest Załącznik, w którym umieszczono w pełni zautomatyzowany program do pH–statycznego miareczkowania zmodyfikowaną metodą Liebiga–Denigèsa. Takie podejście umożliwia także wykonywanie analizy specyjnej procesu miareczkowania.

W pracach Maccà, wprowadzenie buforu zapewnia ograniczenie wielkości zmian pH, $\Delta\text{pH}_j = |\text{pH}_0 - \text{pH}_j|$ spowodowanych wprowadzeniem porcji PT. Bufor może także wpływać na główną reakcję np. przez kompleksowanie jonów analizowanego metalu, stąd jego stężenie powinno być odpowiednio małe w stosunku do zawartości składnika oznaczanego [83]. Z drugiej strony, mała pojemność buforowa przyczynia się do bardziej wyrazistych zmian pH w trakcie miareczkowania.

Takie podejście nie może być jednak uogólnione na wszystkie przypadki. Czasami kompleksujący wpływ buforu umożliwia unikanie niekorzystnych zjawisk np. wytrącania się analitu. Co więcej, wyraźnie znaczna ilość buforu w połączeniu z odpowiednio dobraną wartością pH_0 umożliwia kontrolowanie procesu oznaczania analitu. Wyższe wartości $\Delta pH_j = |pH_0 - pH_j|$, czyli niższa pojemność buforowa przy wyższym stężeniu buforu, mogą być uzyskany przy większej wartości $|pH_0 - pk_m|$, gdzie $pk_m = -\log k_m$ odnosi się to do najbliższej wartości pk_i , $|pH_0 - pk_m| = \min_{(i)} |pH_0 - pk_i|$, związanej z rozpatrywanym buforem. Trzeba tu zaznaczyć, że inne formy wchodzące w reakcje kwasowo – zasadowe także mają wpływ na ogólną pojemność buforową układu.

Idea miareczkowania pH–statycznego może być rozszerzona na układy jedno– i dwufazowe, w których zachodzą wszystkie podstawowe reakcje. W rzeczywistych układach, wytrącanie osadu może następować zarówno na początku miareczkowania, jak i w wybranym punkcie – na przykład miareczkowanie cyjanków metodą Liebiga lub Liebiga – Denigès [110].

7.3. Przykłady miareczkowań pH–statycznych

Stale równowagi stosowane do tworzenia krzywych miareczkowań pH–statycznych zostały znalezione w wiarygodnych tablicach fizykochemicznych [111, 112] lub w pracach zawartych w czasopismach naukowych np. [113]. Pierwotna wartość pH danego układu była ustawiana na założoną wcześniej wartość pH_0 przy pomocy dodatku odpowiedniej ilości mocnego kwasu (HCl) lub mocnej zasady (NaOH). Wartości stężeń i objętości związków chemicznych użytych w miareczkowaniach znajdują się w opisie poszczególnych wykresów.

W układzie rozważanym na Rys. 7.2a, zastosowano bufor octanowy ($pk = 4.65$ kwas octowy = HAc). Przy niskim stężeniu buforu, pojemność buforowa jest niedopuszczalnie mała dla większych wartości $|pH_0 - pk_i|$. W celu analizy przebiegu krzywych miareczkowań przy wyższych wartościach pH, lepiej wybrać inny układ kwas–zasada utworzony przez kwas o wyższych wartościach pk_i np. kwas maleinowy ($pk_2 = 5.8$) Rys. 7.2b, lub α –alanina ($pk_2 = 9.8$) i NaOH. Chociaż, układ $NH_4^{+1} + NH_3$ ($pk_1 = 9.35$) posiada podobne buforujące właściwości do α –alaniny, ale nie może być stosowany w technice pH–statycznej ze względu na lotność NH_3 , która powoduje dryf pH w układach otwartych, niezależnie od wpływu innych reagentów.

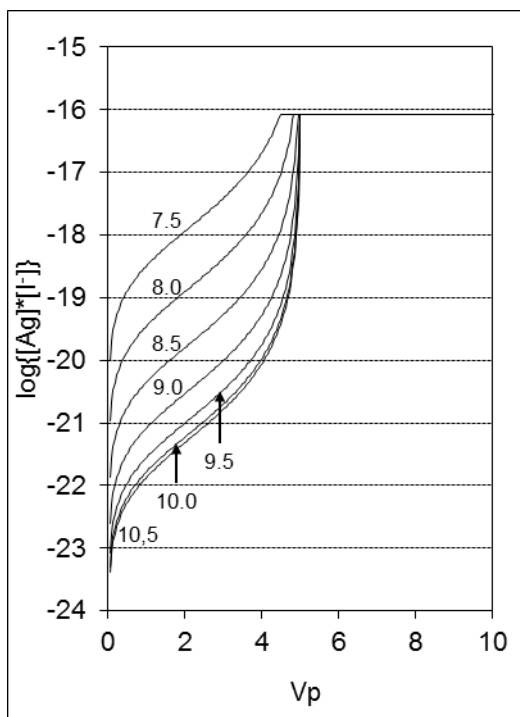
W przykładzie rozważanym na Rys. 7.2a,b, aniony pochodzące ze związków buforowych tworzą stosunkowo słabe kompleksy z odpowiednimi metalami (np. Zn^{+2}). Innym przypadkiem jest

układ ołów(II) + bufor octanowy, w którym są tworzone stosunkowo mocne kompleksy PbAc_i^{+2-i} ($i = 1, 2, 3, 4$; $\log K_i = 2.52, 4.0, 6.4, 8.5$) [111]. Co więcej, przy wyższych wartościach stężenia jonów octanowych, siarczan (VI) ołowiu (**PbSO₄**, $\text{p}K_{\text{so}} = 8.0$) nie wytrąca się, gdyż K_{so} nie zostaje przekroczony. Wyższe stężenie buforu octanowego powoduje, że pojemność buforowa układu jest wystarczająco duża nawet dla dużych różnic $|\text{pH}_0 - 4.65|$.

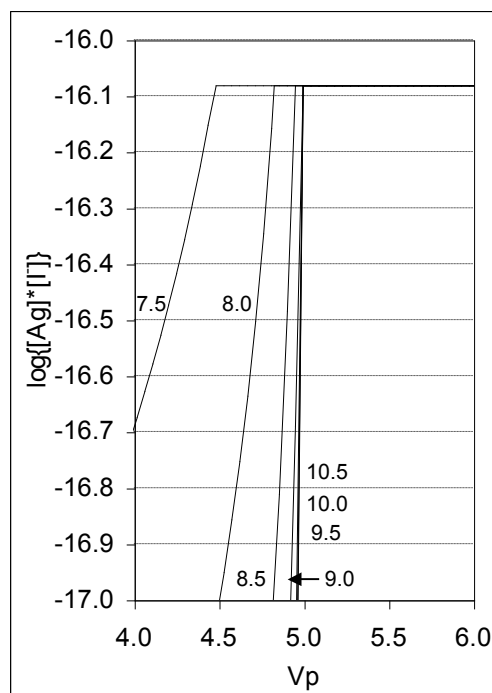
W pH–statycznej modyfikowanej metodzie Liebig – Denigès oznaczania cyjanków za pomocą roztworu AgNO_3 , osad **AgI** (nie metastabilny **AgCN**) powinien wytrącać się w okolicy punktu równoważnikowego ($\Phi_r = 0.5$). Punkt, w którym wytrąca się osad, zależy od założonej wartości pH_0 dla roztworu miareczkowanego zawierającego cyjanki i dietanoloaminę (DEA), patrz Rys. 7.3a,b i 7.4. Nadmierna ilość KI w roztworze miareczkowanym może spowodować pojawienie się dodatniego błędu analizy (rys. 9.3c,d) lub nawet nie wytrącenie się osadu **AgI** w ogóle (**AgI** rozpuszcza się w bardziej stężonych roztworach KI). Przebieg krzywej miareczkowania pH–statycznego układu KCN + DEA + KI (doprowadzonego do odpowiedniej wartości pH_0) i błąd takiej analizy cyjanków (Tabela 7.1) zależy od założonych warunków analizy. Zastosowanie DEA (zamiast NH_3 , jak w oryginalnej wersji metody Liebiga–Denigès) umożliwia uniknięcie błędu związanego z lotnością amoniaku (temp. wrzenia DEA 115–120 °C).

Tabela 7.1 Wartości pH_0 i związane z nimi wartości $\Phi = \Phi_e$ odpowiadające punktom, w których iloczyn rozpuszczalności (K_{sol}) jest przekroczony (Φ_e – wartość Φ w punkcie końcowym)

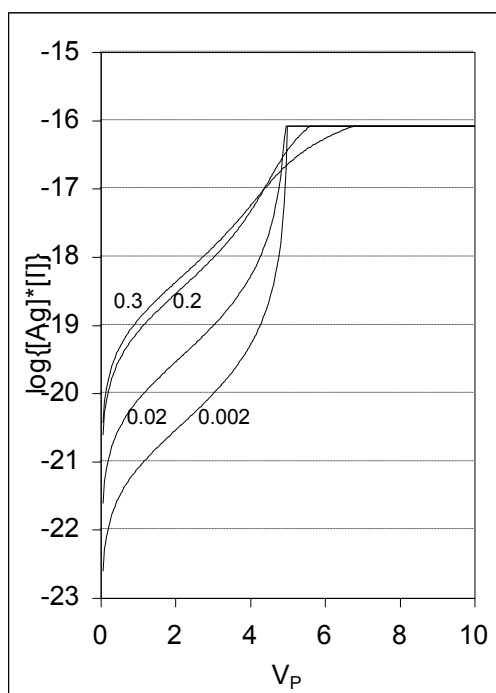
pH_0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0	10.5
Φ_e	0.4473	0.4820	0.4936	0.4973	0.4985	0.4988	0.4990



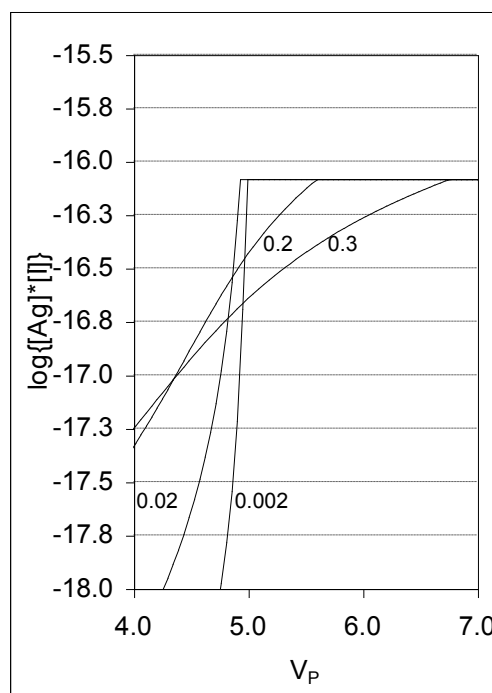
(7.3a)



(7.3b)

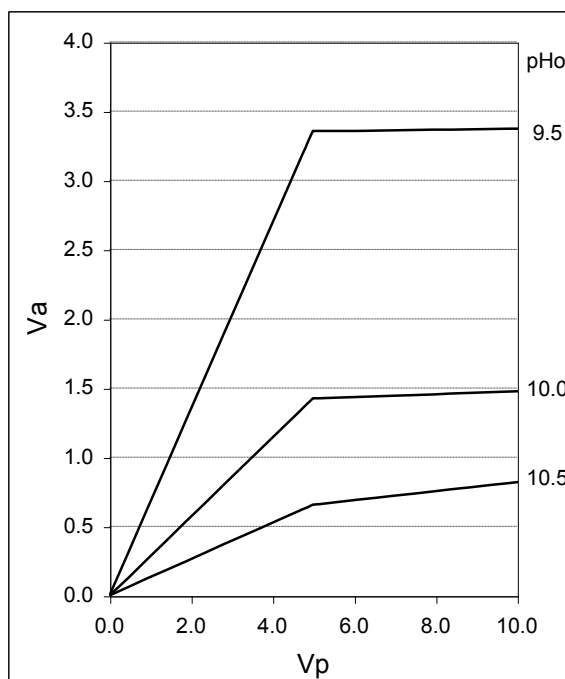


(7.3c)

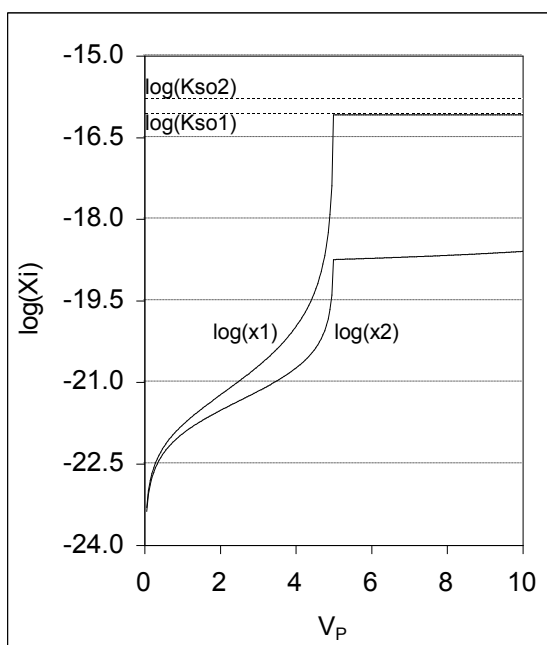


(7.3d)

Rys. 7.3. Wykresy zależności $\log x$ od V_P przy różnych wartościach pH_0 (7.3a,b) i stężeniach KI (7.3c,d); rysunki (7.3b) i (7.3d) są rozszerzonymi fragmentami krzywych z (7.3a) i (7.3c); PT = AgNO_3 (0.01 mol/L), AT = NaOH (0.01 mol/L); AD = H_2SO_4 (0.1 mol/L); D = titrand ($V_0=50$ mL) zawiera KCN (0.002 mol/L), DEA (0.02 mol/L), KI (0.002 mol/L)

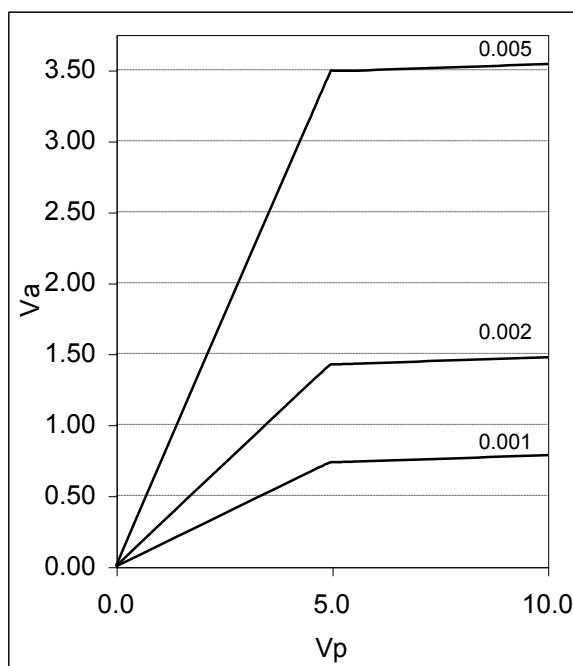


Rys. 7.4. Krzywe miareczkowania pH–statycznego przy określonych na wykresie wartościach pH_0 ; PT = AgNO_3 (0.01 mol/L), AT = NaOH (0.01 mol/L); AD = NaOH (0.1 mol/L) lub H_2SO_4 (0.1 mol/L); D = titrand ($V_0=50$ mL) zawiera KCN (0.002 mol/L), DEA (0.002 mol/L), KI (0.002 mol/L)



Rys. 7.5. Wykres zależności $\log x_i$ od V_P dla $x_1 = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$, $x_2 = [\text{Ag}^+][\text{CN}^-]$ z $\log K_{\text{so}1} = -16.08$ i $\log K_{\text{so}2} = -15.8$ jako granicznymi wartościami dla x_1 i x_2 , $x_i \leq K_{\text{so}i}$ ($i=1,2$). Szczegóły patrz Rys. 7.4.

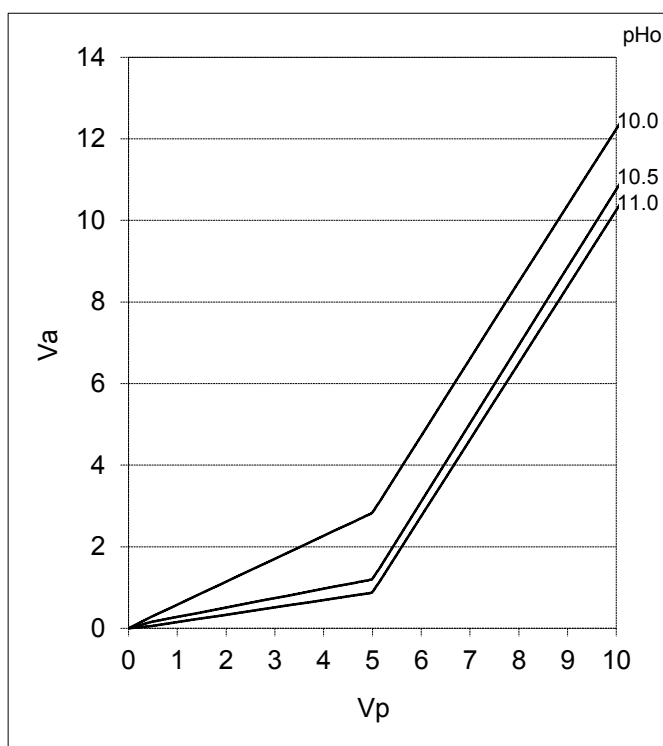
Warto zauważyć, że w pewnych granicach, różnice we właściwościach kwasowo-zasadowych i kompleksujących związków buforowych nie wpływają na kształt krzywej miareczkowania pH–statycznego. Zostało to szczególnie dobrze zaobserwowane na krzywych dla $pH_0 = 10.0$ w obecności 0.002 mol/L DEA ($pK_1 = 8.95$) lub trietanolaminy (TEA, $pK_1 = 7.9$) – są one identyczne. Warto tu dodać, że cyjanki (w układzie $\text{HCN} + \text{CN}^{-1}$) działają jak para stanowiąca układ buforowy. Wpływ stężenia analitu przedstawia na Rys. 7.6.



Rys. 7.6. Krzywe miareczkowania pH–statycznego przy $pH_0 = 10.0$, $C/C_0 = 5$ i wskazanych na wykresie wartościach C_0 ; PT = AgNO_3 ($C \text{ mol/L}$), AT = NaOH (0.01 mol/L), AD = H_2SO_4 (0.1 mol/L); D = titrand ($V_0 = 50 \text{ mL}$) zawiera: KCN ($C_0 \text{ mol/L}$), TEA (0.001 mol/L), KI (0.02 mol/L).

Innym sposobem oznaczania cyjanków jest zastosowanie soli niklu jako titranta; Ni^{+2} tworzą z jonami cyjankowymi [114] bardzo trwałe kompleksy $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ ($\log K_4 = 31.1$), którym towarzyszą inne, rozpuszczalne kompleksy: NiCN^{+1} ($\log K_1 = 7.0$), $\text{Ni}(\text{CN})_2$ ($\log K_2 = 14.0$) i $\text{Ni}(\text{CN})_3^{-1}$ ($\log K_3 = 22.0$). W celu uniknięcia wytrącenia się osadu $\text{Ni}(\text{CN})_2$ ($pK_{so} = 8.8$ dla $K_{so} = [\text{Ni}^{+2}][\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}]$) [114] lub $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($pK_{so1} = 14.7$), do roztworu miareczkowanego dodaje się odpowiedni nadmiar kwasu 5-sulfosalicylowego jako substancji kompleksującej i buforującej. Miareczkowanie roztworu o objętości $V_0 = 50 \text{ mL}$ zawierającego: NaCN ($C_0 = 0.004 \text{ mol/l}$) i kwas 5-sulfosalicylowy (0.1 mol/L), do którego dodano roztwór NaOH (1

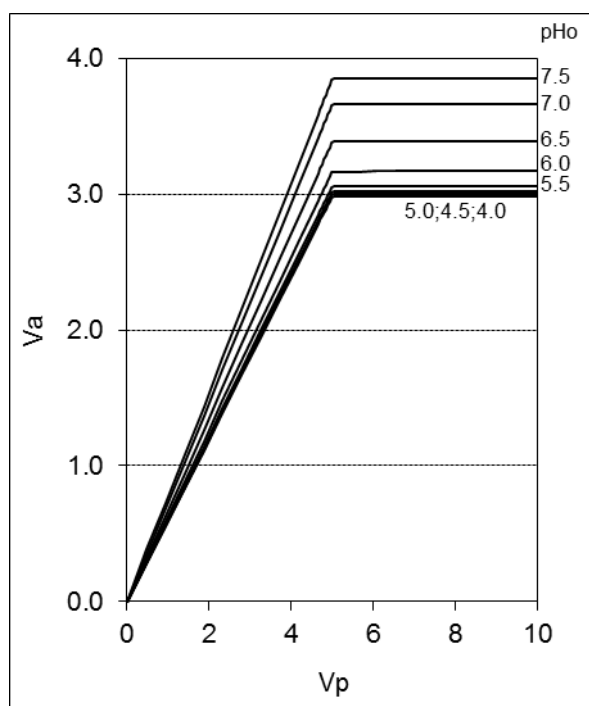
mol/L) w celu doprowadzenia go do określonej wartości pH_0 , za pomocą $C = 0.01$ mol/L $NiSO_4$ jako PT i 0.01 mol/l NaOH jako AT pozwala uzyskać wykresy zaprezentowane na Rys. 7.7. Jak widać, wszystkie krzywe na rysunku można wykorzystać do oznaczania cyjanków. Kształt krzywych jest inny od prezentowanych zarówno wcześniej w niniejszej pracy, jak i w innych pracach [81-84]. Metoda ta wydaje się być ciekawą alternatywą w stosunku do metody spektrofotometrycznej [115], w której korzystano z nietrwałego (w środowisku alkalicznym) mureksydu jako wskaźnika.



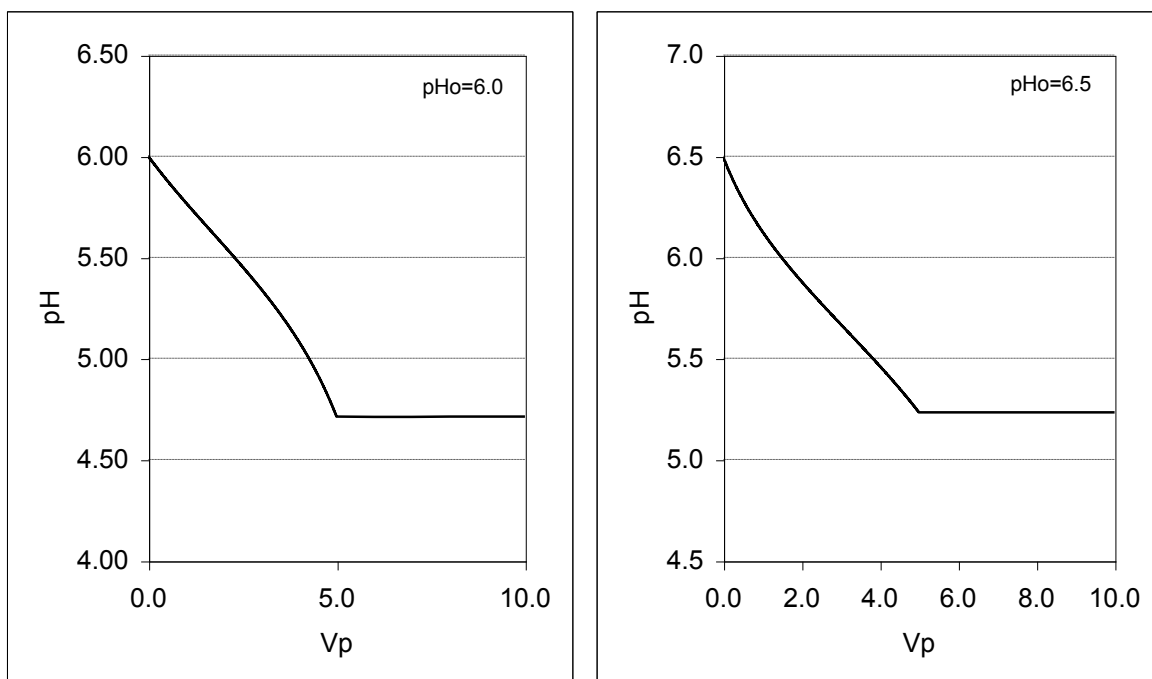
Rys. 7.7. Krzywe miareczkowania pH-statycznego dla określonych na wykresie wartości pH_0 ; PT = $NiSO_4$ (0.01 mol/l), AT = NaOH (0.01 mol/l); AD = NaOH (1.0 mol/l); D = titrand ($V_0=50$ ml) zawiera NaCN (0.004 mol/l), kwas 5-sulfosalicylowy (0.1 mol/l).

Zgodnie z procedurą analityczną, jodometryczne oznaczanie trójtlenku arsenu jest poprzedzone jego rozpuszczeniem w stężonym roztworze NaOH. Następnie roztwór ten zobojętnia się roztworem H_2SO_4 , po czym kwaśny roztwór kwasu arsenowego (III) $HAsO_2$ zobojętnia się za pomocą $NaHCO_3$. Zbuforowany przez H_2CO_3/HCO_3^{-1} roztwór jest miareczkowany za pomocą roztworu I_2 w KI. Detekcja punktu końcowego może się odbyć bądź wizualnie, bądź potencjometrycznie, z rejestracją potencjału E). Jak zauważył Michałowski [108], można określić punkt końcowy (V_r) miareczkowania także pH-metrycznie; w tym przypadku,

krzywa zależności pH od V składa się z dwóch (niemal) prostoliniowych odcinków stykających się ze sobą w punkcie $V = V_r$. W przypadku miareczkowania pH–statycznego, bufor węglanowy nie może być polecany jako czynnik buforujący, ze względu na wydzielanie się CO_2 . Dlatego zastosowany został bufor malonianowy nie tworzący form lotnych. Malonian sodu (Na_2Mal) został użyty jako odczynnik zobojętniający nadmiar H_2SO_4 i dodawany w trakcie przygotowywania roztworu miareczkowanego. Odpowiednie krzywe (Rys. 7.8) miareczkowania pH–statycznego, wykreślone dla różnych wartości pH_0 , w tym przypadku także składają się z dwóch linii stykających się ze sobą w punkcie $V = V_r$. Warte uwagi jest fakt, że linia odpowiadająca obszarowi $V_p > V_r$ przebiega równoległe do osi V_p przy wskazanej wartości pH_0 . Jest to zgodne z równoległością fragmentu krzywej zależności pH od V otrzymanej w miareczkowaniu pH–metrycznym (Rys. 7.9). W porównaniu z wykresem otrzymanym przy obecności buforu węglanowego [108], fragmenty krzywych w obszarze $V < V_r$ są krzywoliniowe.



Rys. 7.8. Krzywe miareczkowania pH–statycznego przy określonych na wykresie wartościach pH_0 ; PT = I_2 (0.02 mol/L) w (0.2 mol/L) KI, AT = NaOH (0.1 mol/L); AD = NaOH (0.1 mol/L) lub H_2SO_4 (0.1 mol/L); D = titrand ($V_0=50$ mL) zawiera HAsO_2 (0.002 mol/L), 0.01 mol/L NaOH, 0.01 mol/L H_2SO_4 , 0.01 mol/L Na_2Mal ; H_2Mal = kwas malonowy



Rys. 7.9. Krzywe miareczkowania pH–metrycznego D+AD za pomocą I₂ (0.02 mol/L) w 0.2 mol/L KI; D = titrand (V₀=50 mL) zawiera HAsO₂ (0.002 mol/L), 0.01 mol/L NaOH, 0.01 mol/L H₂SO₄, 0.01 mol/L Na₂Mal, AD = NaOH (0.1 mol/L) dodawany do D w celu określenia początkowej (wskazanej) wartości pH₀; H₂Mal = kwas malonowy.

7.4. Wpływ pojemności buforowej

Jak pokazano powyżej, bufor o umiarkowanej pojemności buforowej jest potrzebny w trakcie miareczkowania pH–statycznego. Umożliwia on uzyskanie umiarkowanych wartości ΔpH_j spowodowanych dodatkiem ΔV_{Pj} ml titranta PT.

Niech δV będzie objętością odpowiadającą podstawowej rozróżnialnej zmianie pH, δpH , wykrytej przez pH–metr. Stosując notację jak na Rys. 7.10, można sformułować równania:

$$\operatorname{tg} \alpha = \Delta V_{A1} / \Delta V_{P1} = \Delta V_{Aj} / \Delta V_{Pj} = V_{Aj} / V_{Pj} \quad (\alpha = \alpha_1 \text{ lub } \alpha_2) \quad (7.3)$$

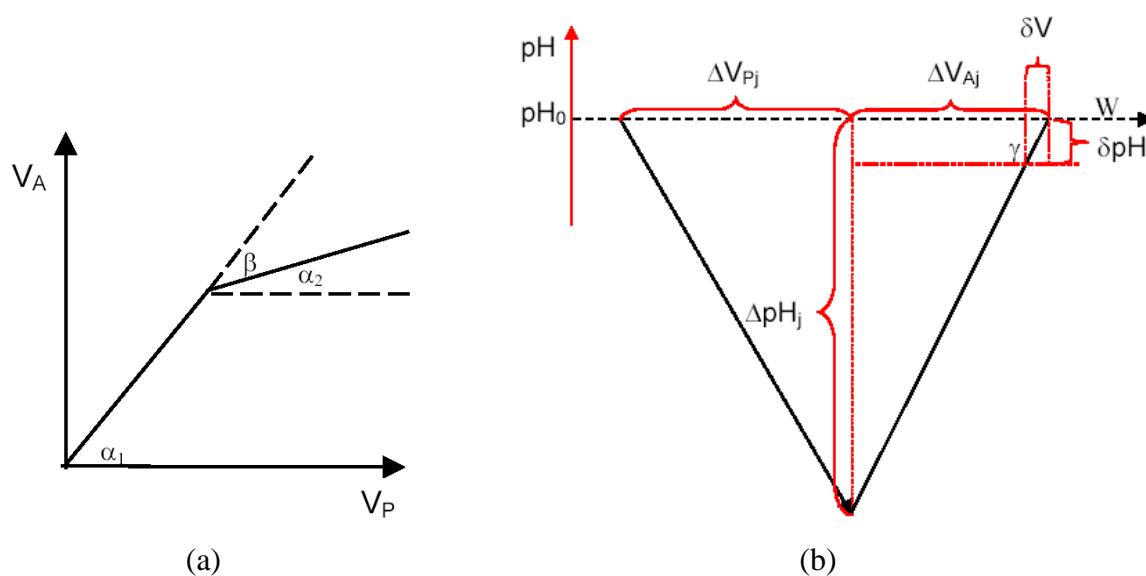
$$\operatorname{tg} \gamma_j = \Delta pH_j / \Delta V_{Aj} = (\delta pH / \delta V)_j \quad (7.4)$$

Następnie otrzymujemy po przekształceniu:

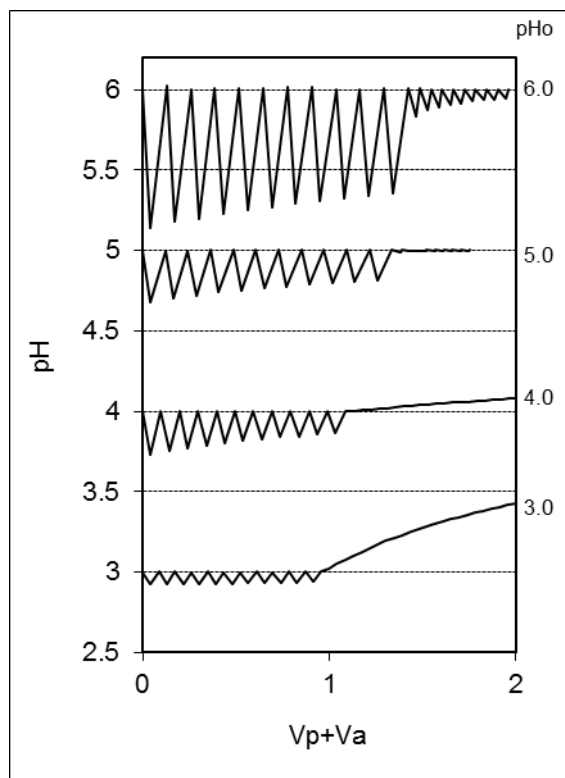
$$\Delta V_{Aj} = \Delta V_{Pj} \cdot (V_{Aj} / V_{Pj}) \quad (7.5)$$

$$\delta V_{ji} = \delta pH_j \cdot (\Delta V_{Pj} / \Delta pH_j) \cdot \operatorname{tg} \alpha_i \quad (7.6)$$

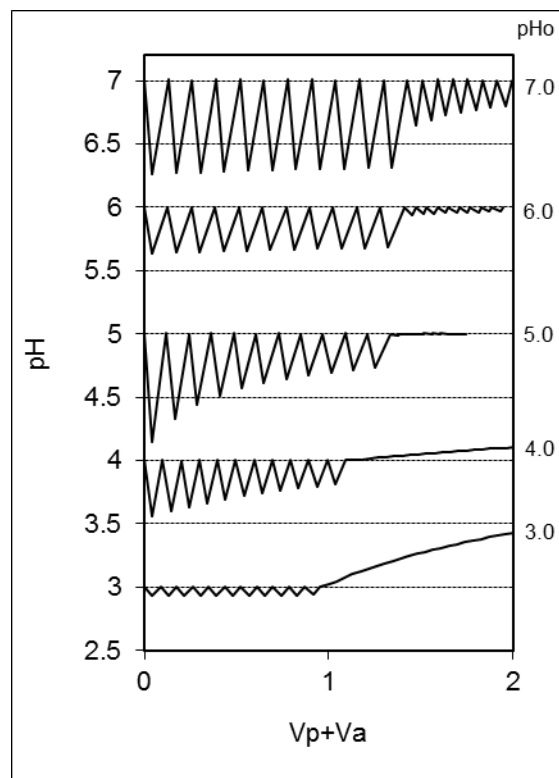
Przykłady krzywych zależności ΔpH od $V_P + V_A$ odnoszące się do układów prezentowanych w rozdziale 7.3 są prezentowane na Rys. 7.11–7.14.



Rys. 7.10. Notacja zastosowana w równaniach (7.2) – (7.6) i związana z: (a) zależnością V_A od V_P ; (b) pojedynczą zmianą pH (ΔpH_j) spowodowaną dodatkiem PT i AT ($W = V_P + V_A$).

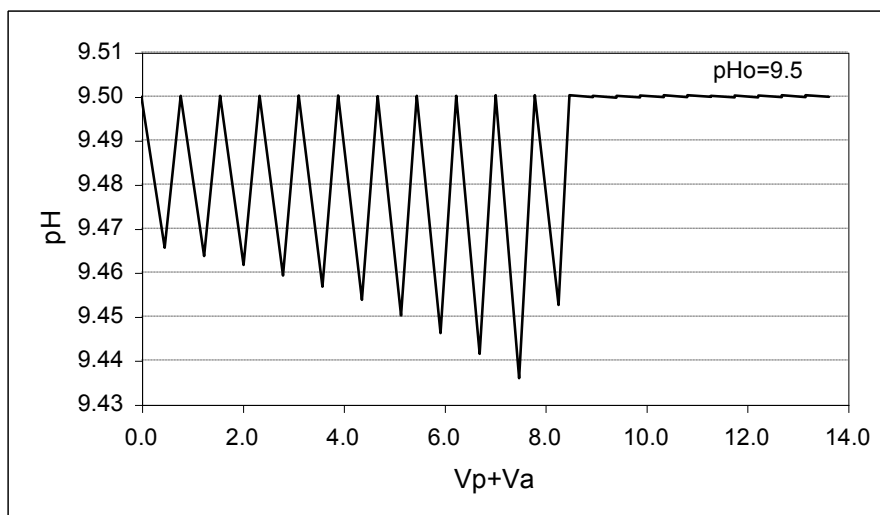


(7.11a)

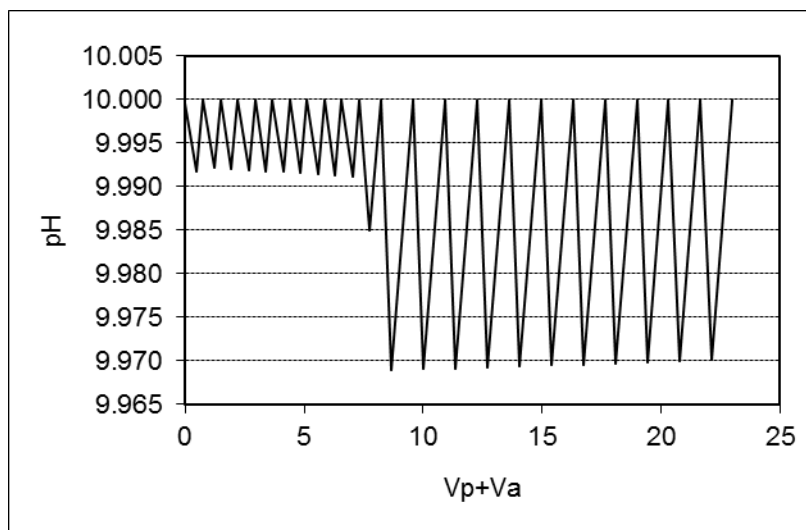


(7.11b)

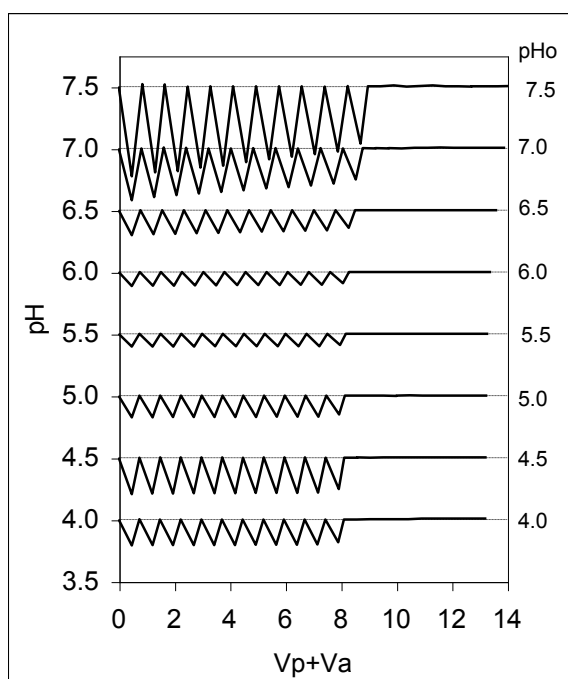
Rys. 7.11. Zmiany pH (ΔpH_j) w trakcie miareczkowania pH–statycznego dla układu D+AD opisanego na rys. 7.2. przy wartości pH_0 opisanej na rysunku



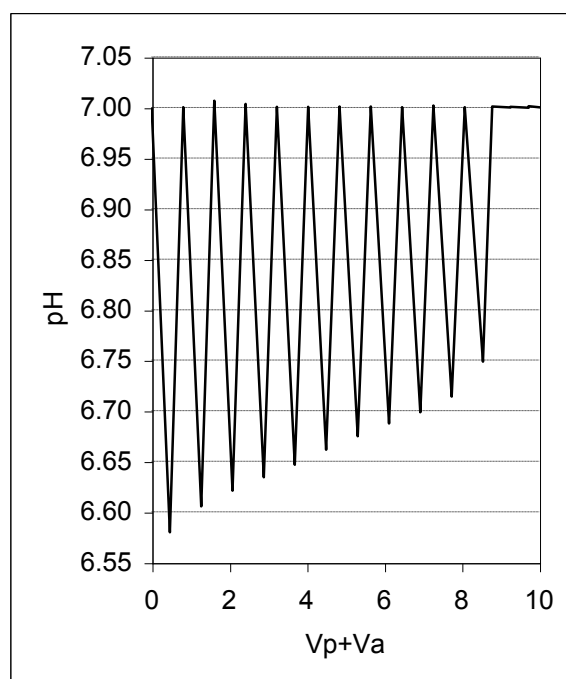
Rys. 7.12. Zmiany pH (ΔpH_j) w trakcie miareczkowania pH–statycznego dla układu D+AD opisanego na Rys. 7.4. przy wartości pH_0 podanej na wykresie.



Rys. 7.13. Zmiany pH (ΔpH_j) w trakcie pH–statycznego miareczkowania dla układu D+AD opisanego na Rys. 7.7, wartość $pH_0 = 10.0$.



(7.14a)



(7.14b)

Rys. 7.14. (7.14a) Zmiany pH (ΔpH_j) w trakcie miareczkowania pH–statycznego dla układu D+AD opisanego na Rys. 7.8. przy określonych wartościach pH_0 ; (7.14b) Wykres dla $pH_0 = 7.0$ z rozszerzoną skalą osi rzędnych.

Na przykład dla danych z wykresu 7.14b, mamy $\Delta V_{Aj} = \Delta V_{A1} = 0.466$ ml, $\Delta pH_j = 0.251 \div 0.413$, $\text{tg}\alpha_1 = 3.664/5.0 = 0.733$ przy $pH_0 = 7.0$. Następnie dla $\delta pH = 0.001$, mamy

$\delta V_j = 0.8 \div 1.4 \mu\text{l}$. Innymi słowy, $\delta V_j \mu\text{l}$ titranta AT spowoduje elementarną zmianę pH wynoszącą $\delta\text{pH} = 0.001$. Sugeruje to, że miareczkowanie roztworem AT powinno odbywać się z precyzją lepszą niż $(0.0014/0.466) \cdot 100\% = 0.3\%$. To wyjaśnia także, dlaczego konieczne jest użycie buforu o umiarkowanej pojemności buforowej.

7.5. Wybór wartości pH_0

Głównym celem nastawiania wartości pH na pH_0 jest uzyskanie najbardziej korzystnego kształtu krzywej w układzie współrzędnych (V_A, V_P) . To oznacza, że kąt $\beta = \alpha_1 - \alpha_2$ (Rys. 7.10) pomiędzy dwoma kolejnymi odcinkami stanowiącymi krzywą, powinien zdecydowanie różnić się od zera, $\beta \neq 0$; jest to pierwsze oczywiste kryterium wyboru. Trzeba zauważyć też, że wartość β zależy od skali zmiennych, tj. V_P i V_A , stosowanych dla obu (PT i AT) titrantów. Skala zmiennych zaś zależy od wartości stężeń titrantów PT i AT [33]. Aby ustawić porównywalne kryterium dla osi, należy założyć, że wszystkie punkty $\{(V_{Pj}, V_{Aj}) \mid j=1, \dots, N\}$ otrzymane w trakcie miareczkowania pH–statycznego mogą być „umieszczone” wewnątrz kwadratu. W pewnych przypadkach, duża różnica między ΔV_{Aj} i ΔV_{Pj} , a zwłaszcza $\Delta V_{Aj} \ll \Delta V_{Pj}$, wymaga zastosowania urządzeń dozujących (np. mikro–strzykawki) z lepszą rozdzielczością dla titranta AT niż PT. Należy pamiętać, że możliwy jest też inny kształt krzywej, jak pokazano na Rys. 7.7.

Drugim kryterium wyboru jest wartość δV_{ji} (równanie (7.6)) wyrażająca minimalną objętość AT potrzebną do uzyskania elementarnej obserwowanej zmiany pH, δpH_j , wyświetlonej na wyświetlaczu pH–metru (zależnej od rozdzielczości urządzenia). Urządzenie dostarczające AT z rozdzielczością lepszą niż δV_{ji} jest niepotrzebne. Efekt może być wyznaczony z użyciem wykresów takich jak Rys. 7.11–7.14.

Trzecim kryterium doboru wartości pH_0 jest konieczność uniknięcia zmiany titranta AT w trakcie miareczkowania pH–statycznego. Takim przypadkiem jest przykładowe miareczkowanie cynku przy $\text{pH}_0 = 4$ i 3 (patrz Rys. 7.2), za pomocą roztworów EDTA i NaOH dodawanych na przemienne. W punkcie bliskim punktowi końcowemu miareczkowania, kolejna dodana porcja EDTA nie powoduje zakwaszenia układu, lecz przeciwnie – powoduje wzrost pH. Wskutek tego, dodawany jest później tylko roztwór EDTA (jako PT). Wbrew konwencji wcześniej przyjętej; powstają tzw. „ogony” leżące powyżej linii $\text{pH} = \text{pH}_0$ (4 lub 3), Rys. 7.11. Przy $V_P > V_r$, wyraźny wzrost pH przy $\text{pH}_0 = 3$ lub 4 nie może być wyjaśniony tylko wpływem rozcieńczenia; dominującą rolę odgrywa tu reakcja $\text{HAc} + \text{H}_2\text{L}^{-2} = \text{Ac}^{-1} +$

H_3L^{-1} (zwłaszcza przy pH_0 ok. 3). Możliwość zastąpienia NaOH (jako AT) przez HCl lub H_2SO_4 (jako AT1) musi zostać odrzucona z dwóch powodów: (1) trudno jest zdefiniować moment, w którym w rzeczywistym miareczkowaniu miałyby nastąpić taka zmiana; w skali V_P ta niepewność wynosi ΔV_{Pj} , jeżeli żadne inne czynniki nie są z tym związane. Jest jeszcze inny powód, który jest poważnym problemem, to (2) konieczność wykreślenia uzyskanych punktów w układzie współrzędnych V_P (dla EDTA) i V_A (zaplanowany dla NaOH). Ten problem nie znika nawet wtedy, gdy stężenie kwasu występującego jako drugi titrant pomocniczy (AT1) jest identyczne ze stężeniem roztworu NaOH używanego jako pierwszy titrant pomocniczy (AT). Z podobnych powodów, nie jest celowe stosowanie jednego titranta głównego (PT) i dwóch titrantów pomocniczych (AT1, AT2) w układach, w których pH–metrycznie można zaobserwować nie monotoniczną zależność pH od V . Dotyczy to np. miareczkowania układu $\text{KIO}_3 + \text{HCl} (+ \text{HgCl}_2) + \text{H}_2\text{SeO}_3$ za pomocą kwasu askorbinowego ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) i wielu układów redoks [15].

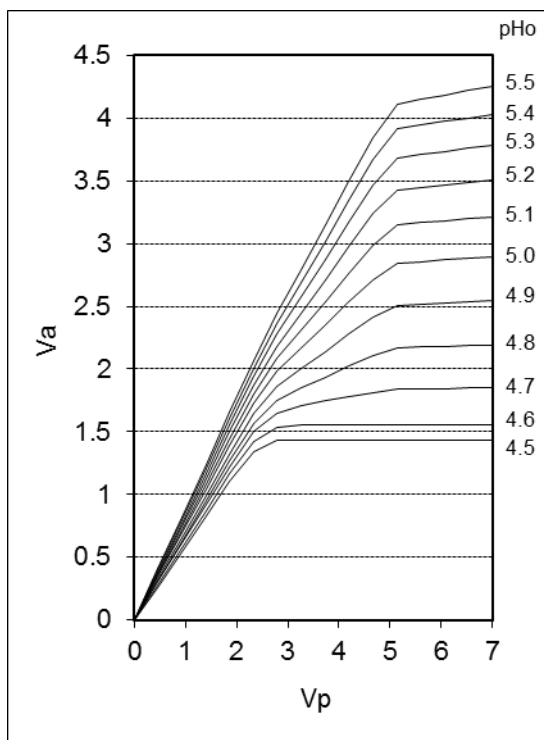
W tym kontekście, nie jest rozsądne rozpatrywanie wykresu złożonego z wznoszącej się i poziomej części, jako idealnego [30]. Jest to raczej przypadek szczególny, w którym efekt związany z rozcieńczaniem jest idealnie kompensowany przez inny efekt dostarczający protony do rozważanego układu przy $V_P > V_T$. Aczkolwiek, równoległy przebieg odpowiednich odcinków na Rys. 7.8 jest spowodowany równoległym przebiegiem odcinków na Rys. 7.9.

Czwarte kryterium doboru wartości pH_0 jest związane z lotnością niektórych gazowych związków. Ta uwaga dotyczy głównie CO_2 (zawartego w powietrzu lub w buforze węglanowym), choć trzeba pamiętać o innych lotnych związkach będących analitami i buforami. Na przykład, rezultat analizy HCN lub NH_3 zależy od tego, czy warunki w jakich jest ona przeprowadzana sprzyjają ich lotności. Generalnie wymaga się, aby stosować w trakcie analizy takie warunki (zwłaszcza pH), które pozwolą utrzymać jak największą część analitu w formie jonowej. Wynika to z odpowiednich zależności sformułowanych na podstawie wyrażeń na stałe dysocjacji, np. $[\text{HCN}]/[\text{CN}^{-1}] = 10^{9.2-\text{pH}}$ czy $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^{+1}] = 10^{\text{pH}-9.35}$, na podstawie których określa się zakresy dominacji form jonowych (CN^{-1} i NH_4^{+1}) w skali pH. Pominięcie tego efektu, np. ulatnianie się amoniaku będącego składnikiem buforu amoniakalnego, powoduje powstawanie czasowego dryfu pH, nie związanego z dodatkiem PT i AT.

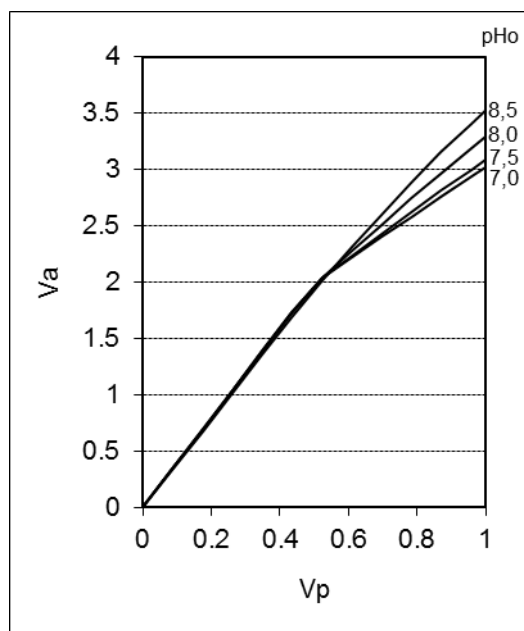
7.6. Analiza dwuskładnikowa

Miareczkowanie pH–statyczne może być także wykorzystane do analizy dwuskładnikowej. Możliwość indywidualnego oznaczenia obu składników daje miareczkowanie Cd i Pb w środowisku kwasu siarkowego za pomocą EDTA i z wykorzystaniem buforu octanowego. Dla wartości $pH_0 = 4.8 \div 5.0$ (rys. 9.15) można obserwować krzywe składające się z trzech odcinków, co pozwala na jednoczesne wyznaczenie zawartości obu metali. Innym, choć mniej wygodnym z analitycznego punktu widzenia sposobem jest najpierw wyznaczenie sumy zawartości obu analitów w oparciu o krzywą przy $pH_0 = 5.5$, a następnie wyznaczenie zawartości Cd w oparciu o krzywą dla $pH_0 = 4.5$. Ważny jest w procesie analizy udział jonów octanowych. Ich obecność zapobiega wytrąceniu się osadu **PbSO₄**. Jak widać różnicę w mocy kompleksów tworzonych w bocznych reakcjach mogą zostać wykorzystane do celów analitycznych. Przy niskich wartościach pH_0 , moc kompleksów (wyrażona w warunkowych stałych trwałości) tworzonych między EDTA i octanowymi ligandami, może faworyzować te ostatnie ligandy pochodzące od mocniejszych kwasów.

Rezultaty obliczeń, zaprezentowane na Rys. 7.16, potwierdziły eksperymentalne badania [83], w których stwierdzono, że odpowiednia krzywa miareczkowania za pomocą EGTA (eter bis(etyloaminodwuocjanowy)etyloglikolu) dla układu Ca + Mg składa się tylko z dwóch części. Umożliwia ona tylko oznaczenie sumarycznej ilości obu substancji.



Rys. 7.15. Krzywe miareczkowania pH–statycznego przy określonej wartości pH_0 ; PT = EDTA (0.05 mol/L), AT = NaOH (0.1 mol/L); AD = HNO₃ (1 mol/L); D = titrand ($V_0=50$ mL) zawiera Pb(NO₃)₂ (0.0025 mol/L), Cd(NO₃)₂ (0.0025 mol/L), H₂SO₄ (0.01 mol/L) i octan sodu NaAc (0.25 mol/L).



Rys. 7.16. Krzywe miareczkowania pH–statycznego dla określonych wartości pH_0 ; PT = EGTA (0.1 mol/L), AT = NaOH (0.1 mol/L); AD = NaOH (0.1 mol/L); D = titrand ($V_0=20$ mL) zawiera Mg(NO₃)₂ (0.0025 mol/L), Ca(NO₃)₂ (0.0025 mol/L) i α -alaninę (0.25 mol/L)

7.7. Końcowe uwagi

W idealnym miareczkowaniu pH–statycznym (a także i w pH–metrycznym) nie występuje żadna wymiana mas między mierzonym układem a otoczeniem. W optymalnych warunkach, miareczkowanie pH–statyczne przeprowadzane w warunkach izotermicznych pozwala uzyskać wyniki o dobrej dokładności i precyzji [84].

Wybór wartości pH_0 i optymalnego analitycznego stężenia titrantów – jest ułatwiony, gdy wykorzystujemy programy symulacyjne, zawierające całą dostępną wiedzę fizykochemiczną. W ten sposób, uzyskujemy możliwość formułowania ilościowych (nie tylko jakościowych) wniosków dotyczących stanu dynamicznego układu, a także możemy przeprowadzać analizę specjacyjną, stanowiąc cenne źródło informacji o zmianach zachodzących w układach dynamicznych.

Jeśli $\Delta pH_j \approx \text{const}$ w obszarze przedziału $(0, V_r)$, rejestracja pH z obszaru poza dynamicznym zakresem elektrody szklanej jest usprawiedliwiona; w tym przypadku, pH osiąga (prawie) tę samą wartość po kolejnych dodatkach porcji ΔV_{Pj} titranta PT.

Dodatek buforu może okazać się zbędny w pewnych przypadkach; gdy bufor już występuje we wspomnianym układzie lub działanie buforujące pochodzi np. z umiarkowanie mocnej zasady.

8. TERMODYNAMICZNE MODELOWANIE ROZPUSZCZANIA MAGNEZYTU, KALCYTU I DOLOMITU W ROZTWORACH WODNYCH

8.1 Wprowadzenie

Rozdział ten dotyczy procesu rozpuszczania trzech węglanów: kalcytu (CaCO_3 , c, $M_c = 100.1 \text{ g/mol}$, $\rho = 2.7 \text{ g/cm}^3$), magnezytu (MgCO_3 , m, $M_m = 84.3 \text{ g/mol}$, $\rho = 2.6 \text{ g/cm}^3$) i dolomitu ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, d, $M_d = 184.4$, $\rho = 2.65 \text{ g/cm}^3$) [117], tj. najpopularniejszych minerałów węglanowych. Trygonalna struktura kalcytu złożona jest z alternatywnych warstw utworzonych z jonów wapniowych i węglanowych. Struktura krystaliczna magnezytu jest taka sama jak w przypadku kalcytu, zresztą kalcyt ze względu na wiele cech jest podobny do magnezytu. Wielkość jonów magnezu nie jest taka sama jak jonów wapnia i dlatego te dwa rodzaje jonów nie występują w tej samej warstwie. Jony magnezowe w dolomicie zajmują jedną warstwę, za którą znajduje się warstwa jonów węglanowych, a za nią następuje warstwa jonów wapniowych. Całkowicie uporządkowana struktura jest korzystna ze względów energetycznych przy niskich temperaturach i jest przypuszczalnie głównym krystalograficznym ograniczeniem zapewniającym prawie idealną ($\text{Ca}:\text{Mg} = 1:1$) stechiometrię dolomitu [118]. Idealny dolomit (z równą ilością atomów Ca i Mg) i o wzorze $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$, jest rozpatrywany jako szczególny przypadek zawierającego magnez kalcytu ($\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CO}_3$) [119-122]. Mineral $\text{Ca}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{CO}_3$ (t.j. $x = 0.75$) nazywany jest huntytem. Skład osadowego dolomitu nie jest ściśle stechiometrycznie określony; waha się od $\text{Ca}_{0.58}\text{Mg}_{0.42}\text{CO}_3$ do $\text{Ca}_{0.48}\text{Mg}_{0.52}\text{CO}_3$ [123]. Dolomit i inne węglany o różnych dwuwartościowych kationach (np. Fe, Mn), zastępujące magnez w warstwowej strukturze, ankeryt $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ i kutnahoryt $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$, również należą do grupy dolomitów.

Właściwości dolomitu w roztworach wodnych są związane z jego właściwościami obserwowanymi w trakcie analizy termicznej dolomitu w powietrzu i w obecności CO_2 [124]. Generalnie zauważono, że dolomit rozkłada się zgodnie z reakcją



Jakkolwiek, metoda dyfraktometrii rentgenowskiej w wysokiej temperaturze (XRD) realizowana *in situ* [124] wykazała, że w obecności CO_2 , dolomit rozkłada się w przedziale temperatury 550-765 °C, zgodnie z reakcją:



a w zakresie temperatur od 900-910 °C do 950-960 °C

a następnie zachodzi reakcja



Zaczynając od temp. 900-910 °C, a kończąc przy temp. 950-960 °C.

8.2. Rozpuszczalność węglanów

8.2.1. Obszar zainteresowań

Najważniejszą właściwością każdej rozpuszczającej się fazy stałej jest jej molowa rozpuszczalność w określonym środowisku. Fizykochemiczne właściwości układu dwufazowego zawierającego sole wapnia i magnezu są często rozważane w publikacjach naukowych, także dzisiaj, np. w [126], w związku z magnezytem i dolomitom. Przybliżenia poczynione w pracy [126] wymagają ponownego rozważenia i wielu korekt.

Obecny rozdział koncentruje się na symulacji rozpuszczania magnezytu, kalcytu i dolomitu w czystej wodzie i w roztworze zawierającym CO₂. Na tej podstawie, wykreślono krzywe rozpuszczania i krzywe specjacyjne dla poszczególnych indywiduów w skali logarytmicznej, z wartościami pH na osi odciętych. Uzyskano także krzywe rozpuszczania dla układów, w których sukcesywnie dodawano porcjami roztwór H₂CO₃ do układu zawierającego stały węglan. Wszystkie osiągalne stałe równowagowe zastosowano w wykonanych obliczeniach. Do symulacji wszystkich układów wykorzystano GATES.

8.2.2. Stałe równowagi

Zestaw stałych równowagi odnoszących się do układu dwufazowego odnosi się do fazy stałej (osadu) i rozpuszczalnych indywiduów (kompleksów, uprotonowanych form). Dane te są wprowadzane do równań algebraicznych, otrzymanych na bazie GATES. Są one następujące [123, 126-128]:

$$[\text{Mg}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}] = K_{\text{spm}} \quad (\text{p}K_{\text{spm}} = 7.46)$$

$$\begin{aligned}
[\text{MgHCO}_3^{+1}] &= 10^{1.16} \cdot [\text{Mg}^{+2}][\text{HCO}_3^{-1}] \\
[\text{MgCO}_3] &= 10^{3.4} \cdot [\text{Mg}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}] \\
[\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}] &= K_{\text{spc}} \quad (\text{p}K_{\text{spc}} = 8.48) \\
[\text{CaHCO}_3^{+1}] &= 10^{1.11} \cdot [\text{Ca}^{+2}][\text{HCO}_3^{-1}] \\
[\text{CaCO}_3] &= 10^{3.22} \cdot [\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}] \\
[\text{Ca}^{+2}][\text{Mg}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}]^2 &= K_{\text{spd}} \quad (\text{p}K_{\text{spd}} = 16.54) \\
[\text{Mg}^{+2}][\text{OH}^{-1}]^2 &= K_{\text{sp1}} \quad (\text{p}K_{\text{sp1}} = 10.74) \\
[\text{Ca}^{+2}][\text{OH}^{-1}]^2 &= K_{\text{sp2}} \quad (\text{p}K_{\text{sp2}} = 5.03) \\
[\text{HCO}_3^{-1}] &= 10^{10.33 - \text{pH}} \cdot [\text{CO}_3^{-2}] \\
[\text{H}_2\text{CO}_3] &= 10^{6.38 - \text{pH}} \cdot [\text{HCO}_3^{-1}] \\
[\text{MgOH}^{+1}] &= 10^{2.57} \cdot [\text{Mg}^{+2}][\text{OH}^{-1}] \\
[\text{CaOH}^{+1}] &= 10^{1.3} \cdot [\text{Ca}^{+2}][\text{OH}^{-1}] \\
[\text{H}^{+1}][\text{OH}^{-1}] &= K_w \quad (\text{p}K_w = 14.0)
\end{aligned}$$

Powyższe stałe równowagi wybrano spośród wielu różnych wartości stałych cytowanych w literaturze naukowej. Na przykład, wartościami $\text{p}K_{\text{spd}}$ zamieszczonymi w literaturze były: 16.5 [131, 132], 16.7 [127] lub 17.0 [133]. W pracy [134] stwierdzono, że wartości $\text{p}K_{\text{spd}}$ cytowane w literaturze zawierają się między 16 a 19. W tym kontekście, wartość 19.35 dla $\text{p}K_{\text{spd}}$ [126] wydaje się stanowczo zbyt wysoka.

Nierówność $K_{\text{spd}} < K_{\text{spm}} \cdot K_{\text{spc}}$ (czyli $\text{p}K_{\text{spd}} > \text{p}K_{\text{spm}} + \text{p}K_{\text{spc}}$), ważna dla wszystkich wartości K_{spd} cytowanych w literaturze, wyraża rodzaj synergistycznego efektu warunkującego prawie idealne uporządkowanie jonów Mg^{+2} i Ca^{+2} w obszarze odpowiednich płaszczyzn krystalograficznej struktury dolomitu.

Wartości stałych trwałości rozpuszczalnych kompleksów: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i $\text{Ca}(\text{OH})_2$, użyte do obliczeń w [126], są kontrowersyjne, z różnych powodów. Po pierwsze, stała trwałości dla $\text{Mg}(\text{OH})_2$ $10^{8.38}$ jest nadmiernie wysoka ($8.38 = 2.57 + 5.81$). W tym kontekście maksymalne stężenie MgOH^{+1} jest dwa rzędy wielkości niższe niż całkowite stężenie niż sumaryczne stężenie $[\text{Mg}^{+2}] + [\text{Mg}(\text{OH})_2]$. Co więcej, obliczone minimalne stężenie $\text{Mg}(\text{OH})_2$ osadu, równe około $10^{8.48} \cdot 10^{-10.74} = 10^{-2.26}$, wydają się być zbyt wysokie, zwłaszcza, że rozpuszczalność $\text{Mg}(\text{OH})_2$ równa się $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ g/100 g} = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ [146, 147]. Należy zwrócić uwagę, że rozpuszczalność (s) jest wielkością addytywną i stąd żaden jej komponent (tu: stężenie $\text{Mg}(\text{OH})_2$) nie może być od niej większy. Rozpuszczalność $s = [\text{Mg}^{+2}] + [\text{MgOH}^{+1}]$ przy $\text{pH} = 10.52$ obliczona z bilansu ładunkowego $2[\text{Mg}^{+2}] + [\text{MgOH}^{+1}] + [\text{H}^{+1}] - [\text{OH}^{-1}] = 0$ dla roz-

tworu nasyconego Mg(OH)_2 wynosi $s(\text{calc}) = 1.84 \cdot 10^{-4}$. Wielkość ta jest nie odległa od wartości eksperymentalnej $2.1 \cdot 10^{-4}$ cytowanej powyżej.

Także sugerowana wartość dla stałej trwałości rozpuszczalnego kompleksu Ca(OH)_2 , równa 1 ($= 10^0$), jest rażąco różna od $10^{8.38}$, przypisywanej Mg(OH)_2 i $[\text{Ca(OH)}_2]/[\text{CaOH}^{+1}] = 10^{-1.3}$ przy $\text{pH} = 14$. W tym kontekście, należy odnotować, że pH mierzone z dokładnością do ± 0.01 jednostki pH (niepewność $\Delta\text{pH} = 0.02$) jest równoznaczne z błędem względnym wartości $[\text{H}^{+1}]$ równym $\exp(2.3 \cdot 0.02) - 1 \approx 5\% = 10^{-1.3}$. To oznacza, że stężenia MgOH^{+1} i Ca(OH)_2 leżą poniżej granicy dokładności i precyzji pomiaru pH . Był to powód, dla którego pominięto w modelu kontrowersyjne, rozpuszczalne kompleksy: Mg(OH)_2 i Ca(OH)_2 . Dane fizykochemiczne wybrano na bazie danych literaturowych, zamieszczonych w ostatnich pracach. Stałe trwałości znalezione w różnych źródłach dla MgOH^{+1} są podobne, podobnie jak w przypadku CaOH^{+1} .

8.3 Termodynamiczne modelowanie układów węglanowych

8.3.1 Ogólne uwagi

Równowagi w układach ze stałymi węglanami uwarunkowane całkowitym stężeniem (C_{CO_2}) form węglanowych, wprowadzonych wraz CO_2 rozpuszczającym się w ośrodku wodnym i obecnością NaOH (C_b) lub HCl (C_a) warunkującymi zmiany pH . Przy $C_b = C_a$, ten efekt jest praktycznie równoznaczny z brakiem odpowiednich form w roztworze, pod warunkiem, że wartości C_a i C_b są małe, co pozwala zaniedbać wpływ mocy jonowej na stałe termodynamiczne.

Analizując dane równowagowe umieszczone w rozdz. 8.2.2 widać, że układy z kalcytem i magnezytem wyglądają na podobne ze względu na skład form rozpuszczalnych I nie rozpuszczalnych, różnice leżą jedynie w wartościach odpowiednich stałych równowagi.

Rozpuszczanie postępuje aż do wysycenia roztworu odpowiednim osadem. To znaczy, że jeżeli iloczyn rozpuszczalności nie jest przekroczony, nie jest on ważny. Dlatego poniższe wyrażenia:

$$q_m = [\text{Mg}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}]/K_{\text{spm}}, q_c = [\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}]/K_{\text{spc}}, q_d = [\text{Ca}^{+2}][\text{Mg}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}]^2/K_{\text{spd}}$$

$$q_1 = [\text{Mg}^{+2}][\text{OH}^{-1}]^2/K_{\text{sp1}}, q_2 = [\text{Ca}^{+2}][\text{OH}^{-1}]^2/K_{\text{sp2}}$$

są cały czas kontrolowane, czy wartości q_x nie wskazują na przekroczenie iloczynu rozpuszczalności i nie trzeba tego faktu uwzględnić w obliczeniach.

8.3.2. Model rozpuszczania się magnezytu i kalcytu

Niech m_{Me} g osadu $MeCO_3$ ($Me = Mg, Ca$), nazwanego w skrócie pr, wprowadzono do V mL roztworu zawierającego CO_2 (C_{CO_2}), $NaOH$ (C_b) i HCl (C_a). Zakładając, że zmiana objętości układu wywołana dodatkiem osadu pr jest zaniedbywalnie mała i oznaczając aktualne stężenie pr jako $[pr]$, (przy $t \geq 0$) oraz jego stężenie początkowe $[pr]_{t=0} = C_0 = (10^3 \cdot m_x / M_x) / V$, ($x = m$ lub c) odpowiednie bilanse mają postać:

$$C_0 = [pr] + [Me^{+2}] + [MeOH^{+1}] + [MeHCO_3^{+1}] + [MeCO_3] = [pr] + \sum_{Me} \quad (8.3)$$

$$C_0 + C_{CO_2} = [pr] + [MeHCO_3^{+1}] + [MeCO_3] + [H_2CO_3] + [HCO_3^{-1}] + [CO_3^{-2}] \quad (8.4)$$

$$[H^{+1}] - [OH^{-1}] + \Delta + 2[Me^{+2}] + [MeOH^{+1}] + [MeHCO_3^{+1}] - [HCO_3^{-1}] - 2[CO_3^{-2}] = 0 \quad (8.5)$$

$$[Na^{+1}] = C_b, [Cl^{-1}] = C_a \quad (8.6)$$

gdzie:

$$\Delta = C_b - C_a \quad (8.7)$$

$$\sum_{Me} = [Me^{+2}] + [MeOH^{+1}] + [MeHCO_3^{+1}] + [MeCO_3] \quad (8.8)$$

gdzie \sum_{Me} [mol/L] wyraża sumaryczne stężenie wszystkich form powstałych w układzie wskutek rozpuszczania się $pr = MeCO_3$. Bilanse (8.3) – (8.5) można zapisać w formie:

$$F_1(x) = [pr] + \sum_{Me} - C_0 = 0 \quad (8.9)$$

$$F_2(x) = [pr] + [MeHCO_3^{+1}] + [MeCO_3] + [H_2CO_3] + [HCO_3^{-1}] + [CO_3^{-2}] - (C_0 + C_{CO_2}) = 0 \quad (8.10)$$

$$F_3(x) = [H^{+1}] - [OH^{-1}] + \Delta + 2[Me^{+2}] + [MeOH^{+1}] + [MeHCO_3^{+1}] - [HCO_3^{-1}] - 2[CO_3^{-2}] = 0 \quad (8.11)$$

Wzór (8.12) wyrażający zależność między $[Me^{+2}]$ i pH można zostać łatwo sformułować na bazie równań (8.3) i (8.4):

$$[Me^{+2}] = 0.5 \cdot (((C_{CO_2})^2 + 4z_{Me} \cdot z_2 \cdot K_{spx})^{1/2} - C_{CO_2}) / z_{Me} \quad (8.12)$$

gdzie:

$$z_{Mg} = 10^{2.57} \cdot [OH^{-1}] + 1 = 10^{-11.43 + pH} + 1 \quad (8.13)$$

$$z_{Ca} = 10^{1.3} \cdot [OH^{-1}] + 1 = 10^{-12.7 + pH} + 1 \quad (8.14)$$

$$z_2 = 10^{16.71 - 2pH} + 10^{10.33 - pH} + 1 \quad (8.15)$$

Przy $C_{CO_2} = 0$ wzór upraszcza się do postaci:

$$[Me^{+2}] = (K_{spx})^{1/2} \cdot (z_2 / z_{Me})^{1/2} \quad (8.16)$$

Stąd otrzymujemy:

$$[CO_3^{-2}] = K_{spx} / [Me^{+2}] \quad (x = m \text{ lub } c) \quad (8.17)$$

$$[\text{HCO}_3^{-1}] = 10^{10.33 - \text{pH}} \cdot [\text{CO}_3^{-2}], [\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{6.38 - \text{pH}} \cdot [\text{HCO}_3^{-1}] \quad (8.18)$$

$$[\text{MgHCO}_3^{+1}] = 10^{1.16} \cdot [\text{Mg}^{+2}] [\text{HCO}_3^{-1}] = 10^{1.16 + 10.33 - 7.46 - \text{pH}} = 10^{4.03 - \text{pH}} \quad (8.19)$$

$$[\text{MgCO}_3] = 10^{3.4} \cdot 10^{-7.46} = 10^{-4.06} \quad (8.20)$$

$$[\text{CaHCO}_3^{+1}] = 10^{1.11} \cdot [\text{Ca}^{+2}] [\text{HCO}_3^{-1}] = 10^{1.11 + 10.33 - 8.48 - \text{pH}} = 10^{2.96 - \text{pH}} \quad (8.21)$$

$$[\text{CaCO}_3] = 10^{3.22} \cdot 10^{-8.48} = 10^{-5.26} \quad (8.22)$$

Wszystkie te równania zapisane powyżej obowiązują tylko w przedziale pH, w którym **MeCO₃** jest równowagową fazą stałą, tzn. nie stosują się dla pH < pH₀ gdy K_{spX} dla **MeCO₃** nie jest przekroczone oraz przy pH > pH₁, gdy inny osad, tj. **Me(OH)₂** (K_{sp1}) jest równowagową fazą stałą.

Pierwszą wartość pH = pH₀, przy której iloczyn rozpuszczalności dla **MeCO₃** jest przekroczony, zależy od wartości pC_{CO₂} (Tabele 8.1 i 8.2), można obliczyć z odpowiednich równań (Me = Mg, Ca):

$$[\text{Mg}^{+2}] \cdot z_{\text{Mg}} + 10^{4.03 - \text{pH}} + 10^{-4.05} - C_0 = 0 \quad (8.23)$$

$$[\text{Ca}^{+2}] \cdot z_{\text{Ca}} + 10^{2.96 - \text{pH}} + 10^{-5.26} - C_0 = 0 \quad (8.24)$$

otrzymanych z równania (8.3) przy [pr] = 0, czyli s = C₀. Wówczas otrzymamy pH₀ przy różnych wartościach pC₀ = -logC₀ (tabele 8.1 i 8.2). Graniczną wartość pH₁ znajduje się po podstawieniu (8.12) do równania

$$[\text{Me}^{+2}] \cdot [\text{OH}^{-1}]^2 - K_{\text{spi}} = 0 \quad (i = 1, 2), \text{ gdzie } [\text{OH}^{-1}] = 10^{-14.0 + \text{pH}}$$

Przypadek Δ ≠ 0 rozważano w pracy [135]. Rozpuszczanie się stałego węglanu towarzyszy zmiana pH macierzystego roztworu.

Wykres zależności logΣ_{Mg} vs. pH dla magnezytu i logΣ_{Ca} vs. pH dla kalcytu pokazano na Rys. 8.1 i 8.2 dla różnych wartości C₀ i C_{CO₂}, patrz równanie (8.8). Odpowiednie krzywe zaczynają się przy pH odpowiadających wartościom C_{CO₂} mol/L H₂CO₃ i kończą przy pH, dla których odpowiednie węglany osiągają swoją rozpuszczalność molową s_{Me} (max(Σ_{Me}) = s_{Me} ≤ C₀) lub rozpuszczają się całkowicie (max(Σ_{Me}) = C₀). Należy tu zauważyć, że pH przy max(Σ_{Me}) = s_{Me} (Me = Mg, Ca) równa się wartości pH₀ określonym w tabelach 8.1 i 8.2. Wartość C_{CO₂} = 10⁻⁵ mol/L (tj. pC_{CO₂} = -logC_{CO₂} = 5) odpowiada, w przybliżeniu, wodnemu roztworowi nasycenemu CO₂ pochodzącym z powietrza (ciśnienie parcjalne p(CO₂) = 10^{-3.5} atm). Wynika to z równania:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-1.43} \cdot p(\text{CO}_2) \quad (8.25)$$

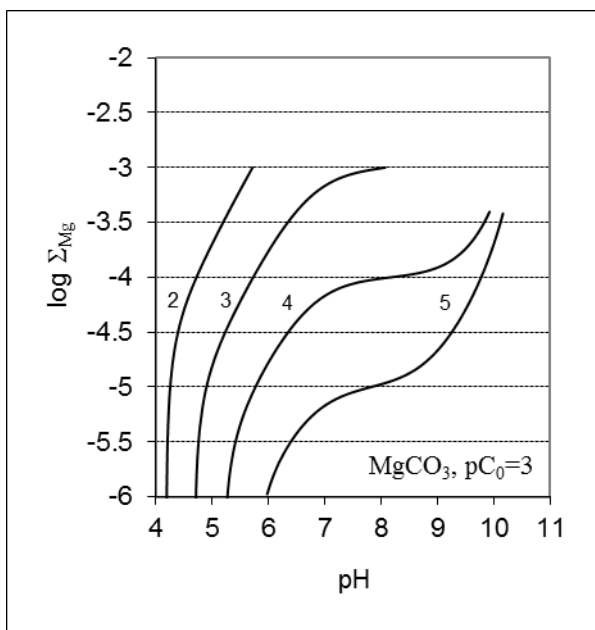
opartego na prawie Henry'ego; [H₂CO₃] = 10^{-1.43} · 10^{-3.5} ≈ 10⁻⁵ mol/L.

Tabela 8.1. Graniczne wartości pH_0 i pH_1 obliczone dla MgCO_3 przy różnych wartościach pC_0 i pC_{CO_2} ; $\text{pC}_0 = -\log C_0$, $\text{pC}_{\text{CO}_2} = -\log C_{\text{CO}_2}$. Szczegóły w tekście; $\text{pC}_{\text{CO}_2} = \infty \Leftrightarrow C_{\text{CO}_2} = 0$.

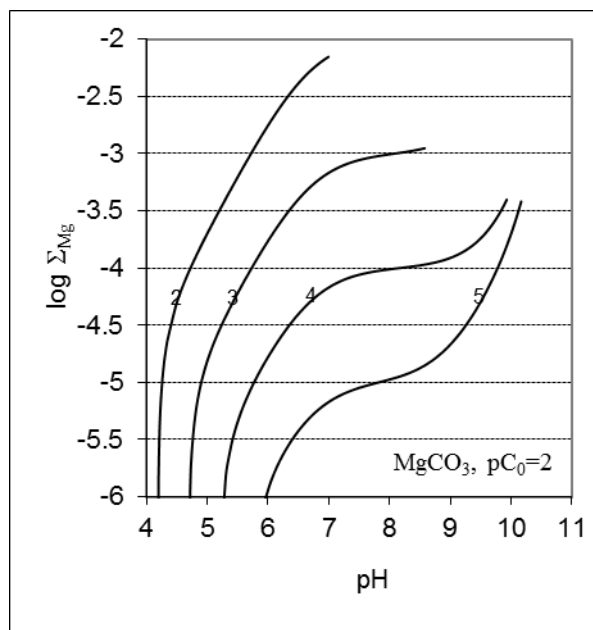
pC_0	3.0								2.0							
pC_{CO_2}	∞	5.0	4.5	4.0	3.5	3.0	2.5	2.0	∞	5.0	4.5	4.0	3.5	3.0	2.5	2.0
pH_0	8,98	8,98	8,97	8,94	8,85	8,66	8,34	7,95	7,05	7,05	7,05	7,05	7,04	7,02	6,96	6,82
pH_1	10,44	10,45	10,46	10,49	10,59	10,81	11,08	11,34	10,44	10,45	10,46	10,49	10,59	10,81	11,08	11,34

Tabela 8.2. Graniczne wartości pH_0 i pH_1 obliczone dla CaCO_3 przy różnych wartościach pC_0 i pC_{CO_2} ; $\text{pC}_0 = -\log C_0$, $\text{pC}_{\text{CO}_2} = -\log C_{\text{CO}_2}$. Szczegóły w tekście; $\text{pC}_{\text{CO}_2} = \infty \Leftrightarrow C_{\text{CO}_2} = 0$.

pC_0	3.0								2.0							
pC_{CO_2}	∞	5.0	4.5	4.0	3.5	3.0	2.5	2.0	∞	5.0	4.5	4.0	3.5	3.0	2.5	2.0
pH_0	7,88	7,88	7,87	7,84	7,77	7,59	7,31	6,96	6,26	6,26	6,26	6,26	6,25	6,23	6,19	6,08
pH_1	13,92	13,92	13,93	13,97	14,07	14,25	14,48	14,73	13,92	13,92	13,93	13,97	14,07	14,25	14,48	14,73

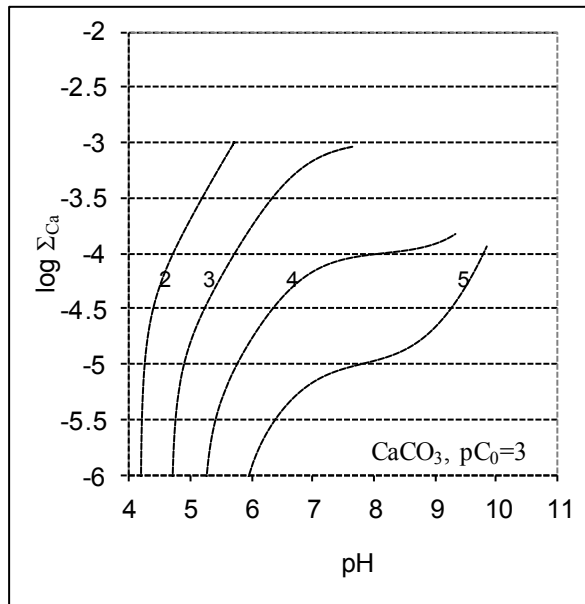


(8.1a)

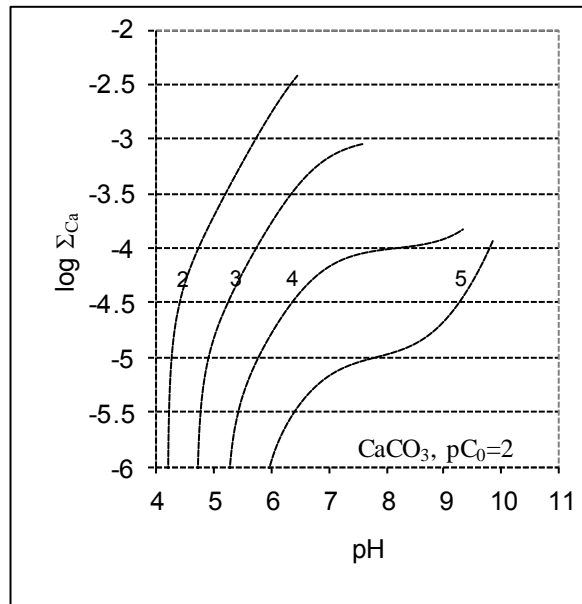


(8.1b)

Rys. 8.1. Krzywe rozpuszczania magnezytu jako funkcja pH roztworu końcowego przy $\Delta = 0$, i pC_0 równym (8.1a) 3, (8.1b) 2; wartości pC_{CO_2} zaznaczono przy odpowiednich krzywych.



(8.2a)



(8.2b)

Rys. 8.2. Krzywe rozpuszczania kalcytu jako funkcja pH roztworu przy $\Delta = 0$, i pC_0 równym (8.2a) 3, (8.2b) 2; wartości pC_{CO_2} zaznaczono przy odpowiednich krzywych.

Wykresy na Rys. 8.1 i 8.2 były kreślone dla $\Delta = 0$ (patrz równanie 8.11). Krzywe na Rys. 8.3 i 8.4, odnoszące się do rozpuszczalności ($s_{Me} = \Sigma_{Me}$) odpowiednio magnezytu i kalcytu, i wykreślone dla $pC_0 = 3$, są powiązane z następującymi wykresami:

(8.3a) $\log \Sigma_{Mg}$ vs. pH przy różnych wartościach pC_{CO_2} zaznaczonych przy krzywych;

(8.4a) $\log \Sigma_{Ca}$ vs. pH przy różnych wartościach pC_{CO_2} zaznaczonych przy krzywych (patrz równ. 11.8);

(8.3b) $\log \Sigma_{Mg}$ vs. pH przy różnych $pC_a = -\log(C_a)$ ($= -\log(-\Delta)$), patrz równanie 8.7) określonych przy odpowiednich krzywych;

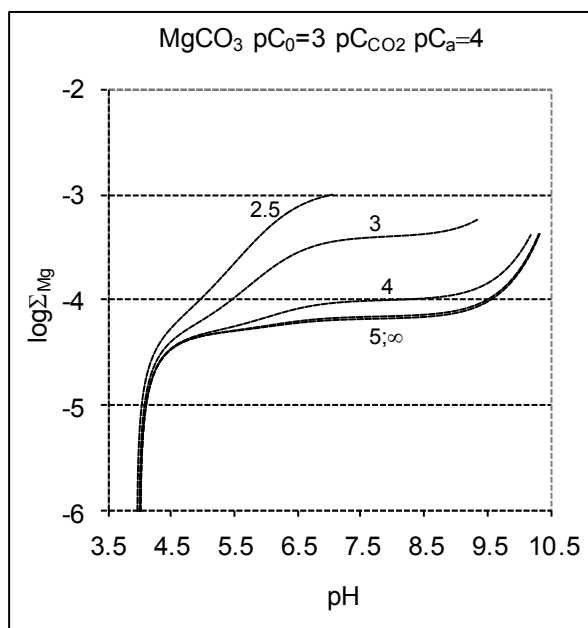
(8.4b) $\log \Sigma_{Ca}$ vs. pH przy różnych $pC_a = -\log(C_a)$ ($= -\log(-\Delta)$), patrz równanie 8.7) określonych przy odpowiednich krzywych;

i relacja $\log[X_i]$ vs. pH dla różnych indywiduów X_i wykreślona przy $pC_0 = 3$, $pC_{CO_2} = 5$, i:

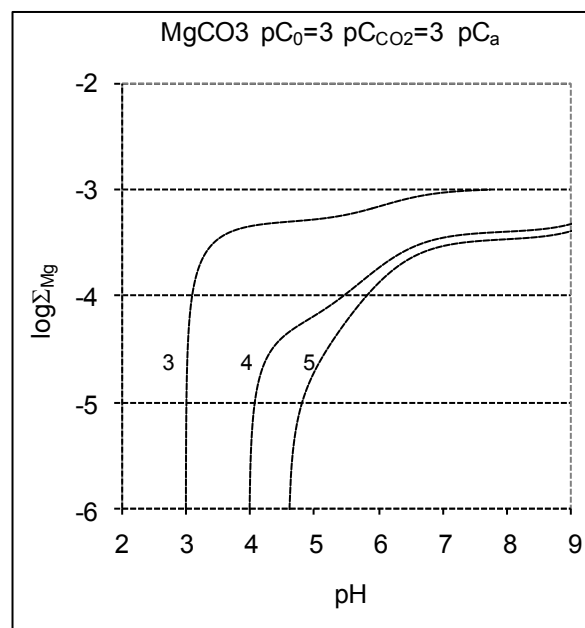
(8.3c, 8.4c) $p\Delta = 5$;

(8.3d, 8.4d) $C_{CO_2} = 0$ (tj. $pC_{CO_2} = \infty$).

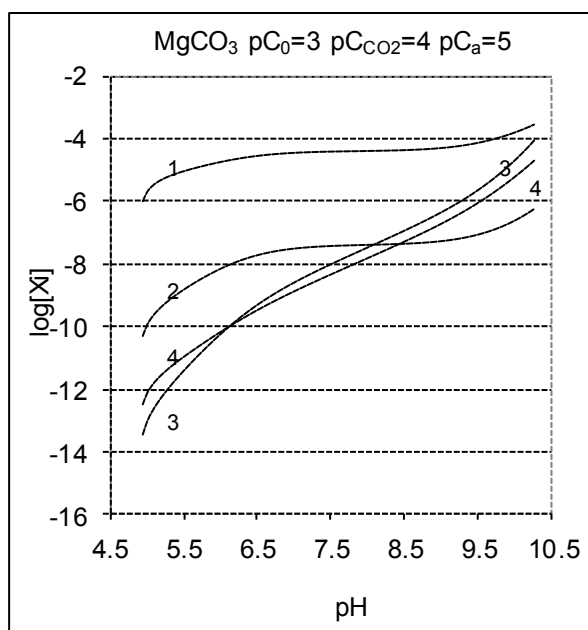
Krzywe na Rys. 8.3 i 8.4 są zakończone w punktach, w których iloczyn rozpuszczalności odpowiedniego osadu (K_{spm} lub K_{spc}) jest osiągnięty.



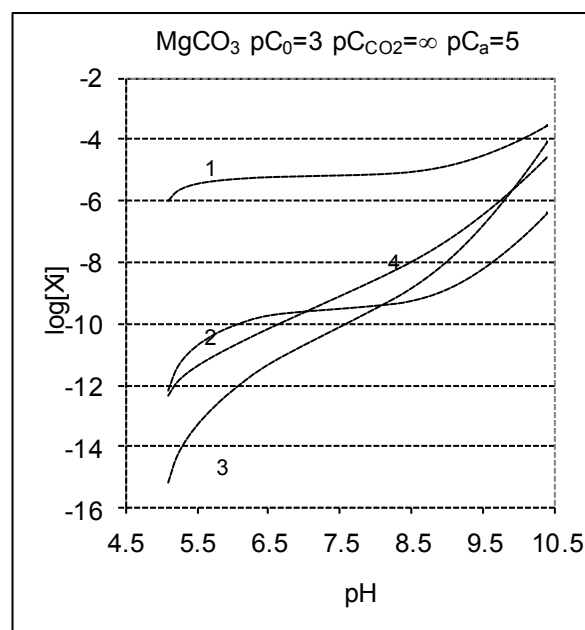
(8.3a)



(8.3b)

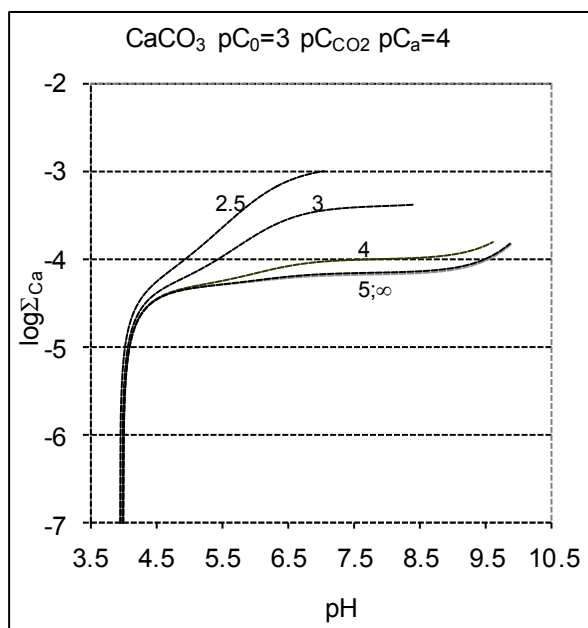


(8.3c)

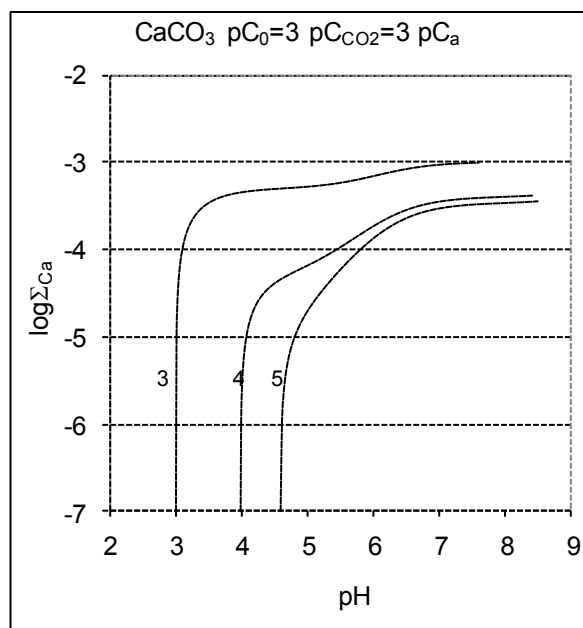


(8.3d)

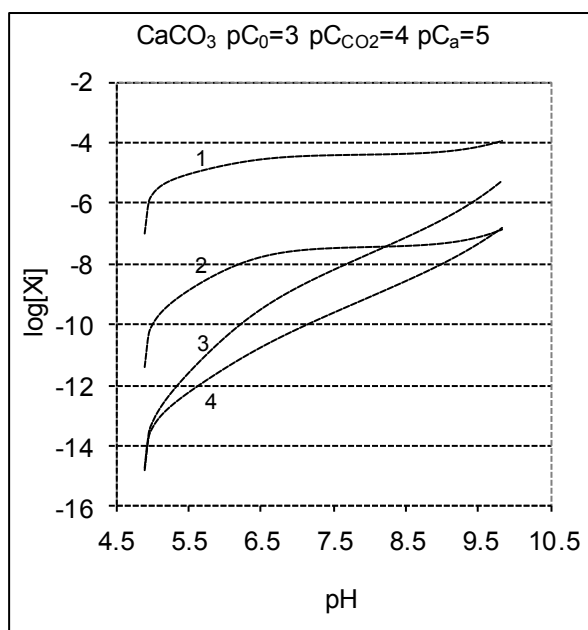
Rys. 8.3. Krzywe odnoszące się do magnezytu; rozpuszczone składniki X_i ; na Rys. (8.3a) wartości pC_{CO_2} i na Rys. (8.3b) wartości pC_a zaznaczono przy odpowiednich krzywych. na Rys. 8.3c, 8.3d oznaczone są numerami: 1 – Mg^{+2} , 2 – $MgHCO_3^{+1}$, 3 – $MgCO_3$, 4 – $MgOH^{+1}$. Szczegóły w tekście.



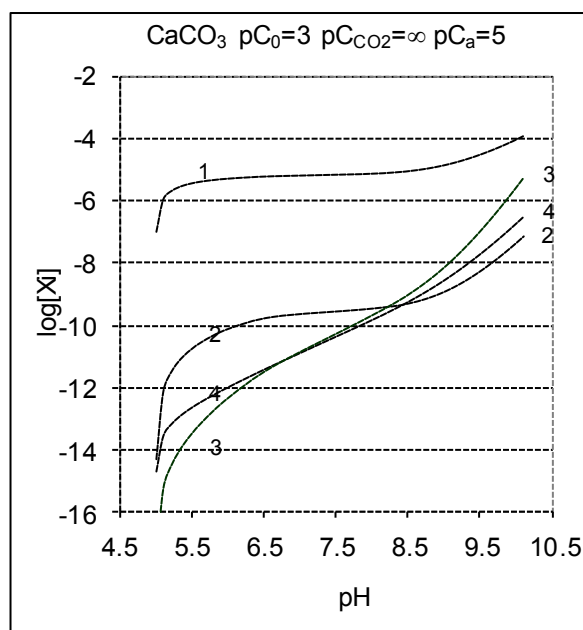
(8.4a)



(8.4b)



(8.4c)



(8.4d)

Rys. 8.4. Krzywe odnoszące się do kalcytu; indywidua rozpuszczalne X_i na rys.8.4c, 8.4d są oznaczone numerami: 1 – Ca^{+2} , 2 – CaHCO_3^{+1} , 3 – CaCO_3 , 4 – CaOH^{+1} . Szczegóły w tekście.

8.3.3 Model rozpuszczania się dolomitu

8.3.3.1 Tworzenie modelu

Bilanse (bardziej ogólne) odnoszące się do układu otrzymanego poprzez wprowadzenie m_d g dolomitu do V mL roztworu wodnego z rozpuszczonym CO_2 (C_{CO_2}), NaOH (C_b) i/lub HCl (C_a); NaOH i HCl są wykorzystywane do sterowania wartością pH. Zakładając że zmiana objętości będąca rezultatem pojawienia się osadu pr jest zanedbywalnie mała i oznaczając aktualne stężenie ($t \geq 0$) osadu pr jako $[\text{pr}]$, $[\text{pr}]_{t=0} = C_0 = (10^3 \cdot m_d / M_d) / V$, i oznaczając $\Delta = C_b - C_a$, $\text{pr} = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, otrzymamy:

$$F_1(x) = [\text{pr}] + \sum_{\text{Mg}} - C_0 = 0 \quad (8.26)$$

$$F_2(x) = [\text{pr}] + \sum_{\text{Ca}} - C_0 = 0 \quad (8.27)$$

$$F_3(x) = 2[\text{pr}] + [\text{MgHCO}_3^{+1}] + [\text{MgCO}_3] + [\text{CaHCO}_3^{+1}] + [\text{CaCO}_3] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^{-1}] + [\text{CO}_3^{-2}] - (2C_0 + C_{\text{CO}_2}) = 0 \quad (8.28)$$

$$F_4(x) = [\text{H}^{+1}] - [\text{OH}^{-1}] + \Delta + 2[\text{Mg}^{+2}] + [\text{MgOH}^{+1}] + 2[\text{Ca}^{+2}] + [\text{CaOH}^{+1}] + [\text{MgHCO}_3^{+1}] + [\text{CaHCO}_3^{+1}] - [\text{HCO}_3^{-1}] - 2[\text{CO}_3^{-2}] = 0 \quad (8.29)$$

gdzie:

$$\sum_{\text{Mg}} = [\text{Mg}^{+2}] + [\text{MgOH}^{+1}] + [\text{MgHCO}_3^{+1}] + [\text{MgCO}_3] \quad (8.30)$$

$$\sum_{\text{Ca}} = [\text{Ca}^{+2}] + [\text{CaOH}^{+1}] + [\text{CaHCO}_3^{+1}] + [\text{CaCO}_3] \quad (8.31)$$

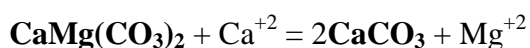
(patrz równania 8.7 i 8.8); wyrażenia na \sum_{Mg} i \sum_{Ca} zawierają wszystkie rozpuszczalne indywiduala magnezu i wapnia.

Główną rolę w dyskusji o specjacji w tym układzie odgrywa iloczyn rozpuszczalności dolomitu (K_{spd}). Po wprowadzeniu do wodnego roztworu, dolomit może być traktowany, jako stechiometryczna mieszanina jego składników, czyli kalcytu i magnezytu.

8.3.3.2. Krzywe rozpuszczania dolomitu – możliwe opcje

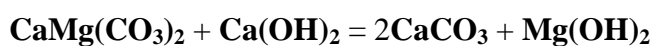
Krzywe rozpuszczania dolomitu, wyznaczone dla różnych wartości pC_0 and pC_{CO_2} , przedstawiono na rysunku 10.5. Liczby przy odpowiednich krzywych odnoszą się do wartości pC_{CO_2} . Przy $\text{pC}_{\text{CO}_2} = 2$ i $\text{pC}_0 = 3$, dolomit rozpuszcza się w całości; $\Sigma = C_0 = 10^{-3}$ mol/L jest osiągnięte (Rys. 8.5a). Przy $\text{pC}_{\text{CO}_2} = 3, 4, 5$, iloczyn rozpuszczalności (K_{spc}) dla kalcytu jest przekroczony w punkcie odpowiadającym rozdwojeniu (bifurkacji) wykresu, przed osiągnięciem iloczyn rozpuszczalności K_{spd} dla dolomitu. W tym punkcie, wartość $\text{pprc} = -\log[\text{prc}]$

jest traktowana jako nowa zmienna w układzie, a stężenie [prc] dla osadu kalcytu (CaCO_3) jest wprowadzane w równaniach (8.27) i (8.28). Fragmenty krzywych za punktem rozdwojenia odpowiadają rozpuszczalności CaCO_3 ($s = s_{\text{Ca}}$) (krzywa Ca, równania 8.31) i całkowitemu stężeniu rozpuszczalnych form magnezu (krzywa Mg, równania 8.30); $q_c < 1$. Dalsze rozpuszczanie (tj. za punktem rozdwojenia krzywej) związane są ze spadkiem rozpuszczalności ($\Sigma = s_{\text{Ca}}$) kalcytu i wzrostem stężenia rozpuszczalnych form magnezu uwolnionych z dolomitu. Późniejszy proces może być opisany równaniem:

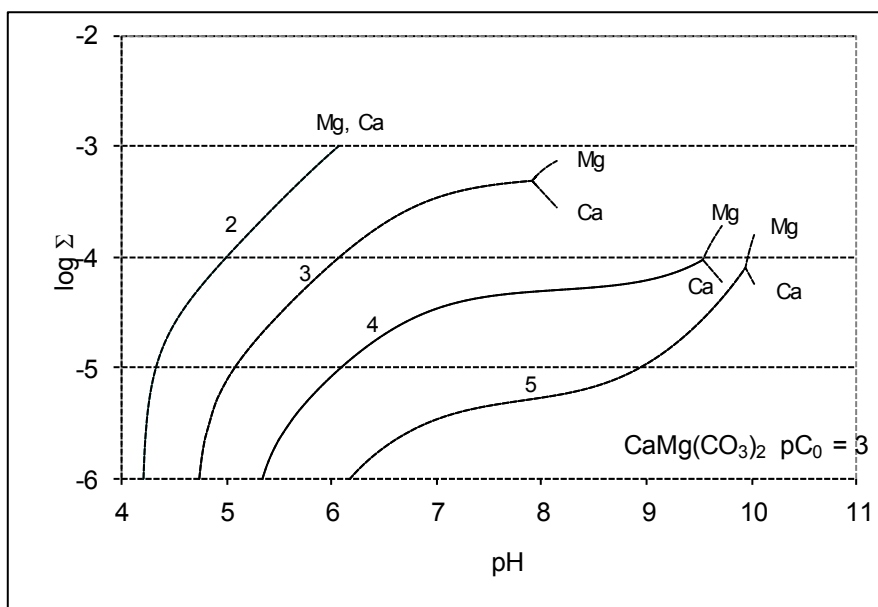


uznawanym jako reakcja dedolomityzacji; jony Ca^{+2} pochodzą z pierwszego etapu rozpuszczania dolomitu. Specjacje układu z dolomitem, przy zakładanej wartości $\text{pK}_{\text{spd}} = 16.54$, są zaprezentowane na Rys. 8.6 i 8.7, odpowiednio dla różnych wartości pC_0 .

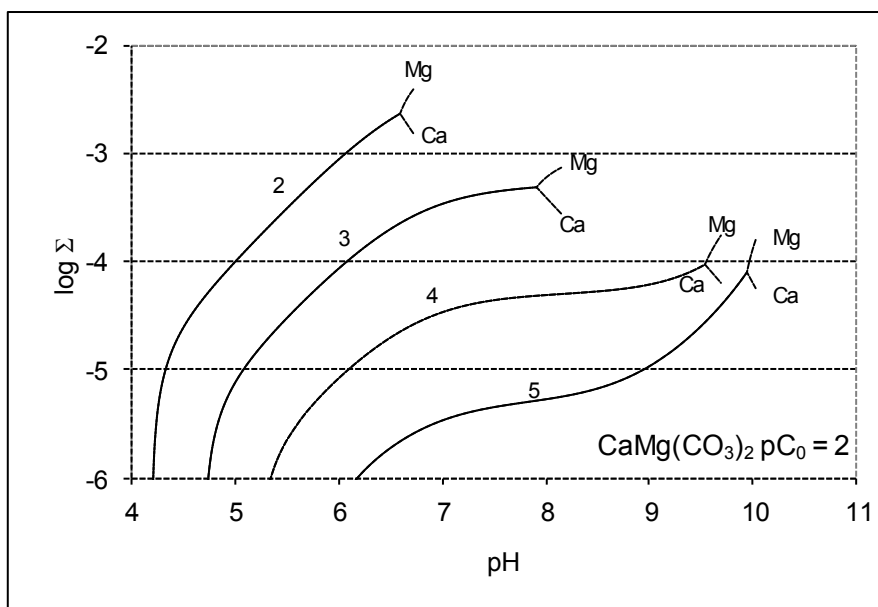
Dedolomityzacja zachodzi także w środowisku alkalicznym [137]; ten proces jest wyrażony równaniem reakcji:



Dolomit nie rozpuszcza się w całości warunkach pokazanych na Rys. 8.5b. Dla $C_{\text{CO}_2}/C_0 \leq 1$, Σ nie osiąga wartości $C_0 = 10^{-2}$ mol/L. Inne krzywe na Rys. 8.5b są podobne do wykreślonych na Rys. 8.5a.

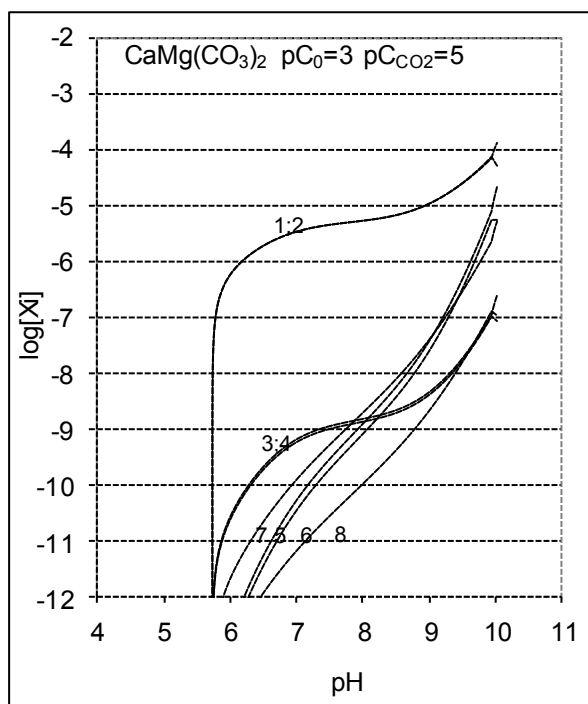


(8.5a)

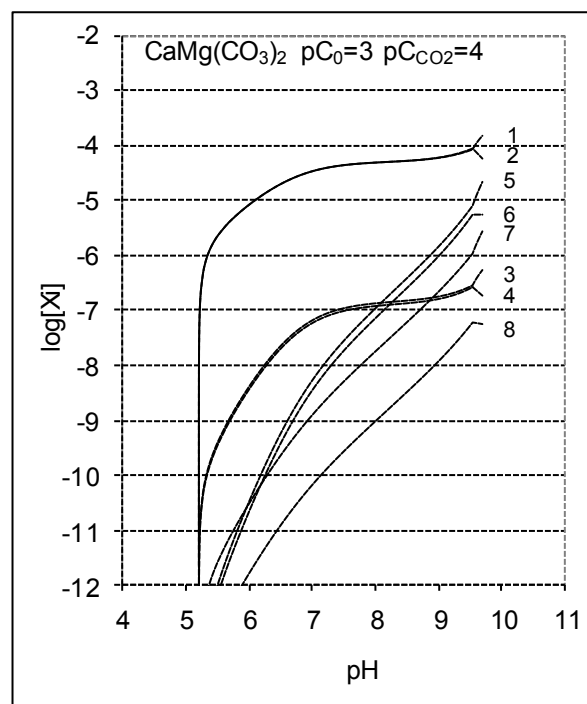


(8.5b)

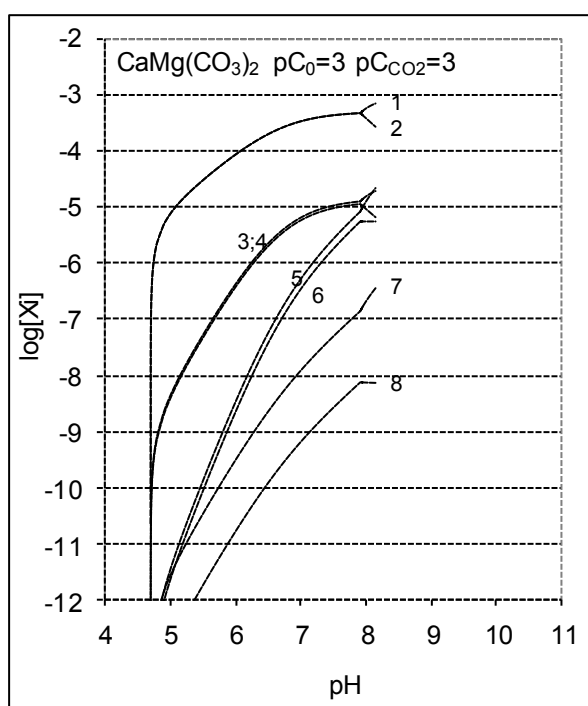
Rys 8.5. Krzywe rozpuszczania dolomitu, jako funkcji pH, obliczone przy $\Delta = 0$, $pK_{\text{spd}} = 16.54$ i innych danych równowagowych określonych w rozdz. 8.2.2, I (8.5a) $pC_0 = 3$, (8.5b) $pC_0 = 2$; wartości pC_{CO_2} są określone przy odpowiednich krzywych.



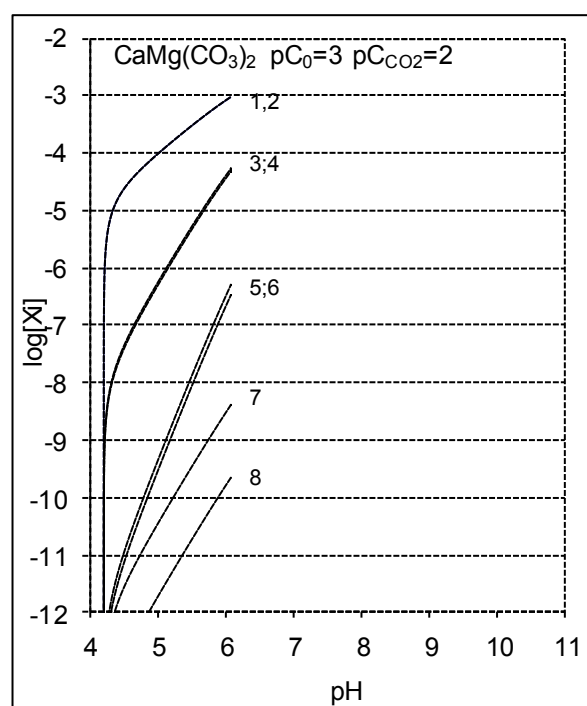
(8.6a)



(8.6b)

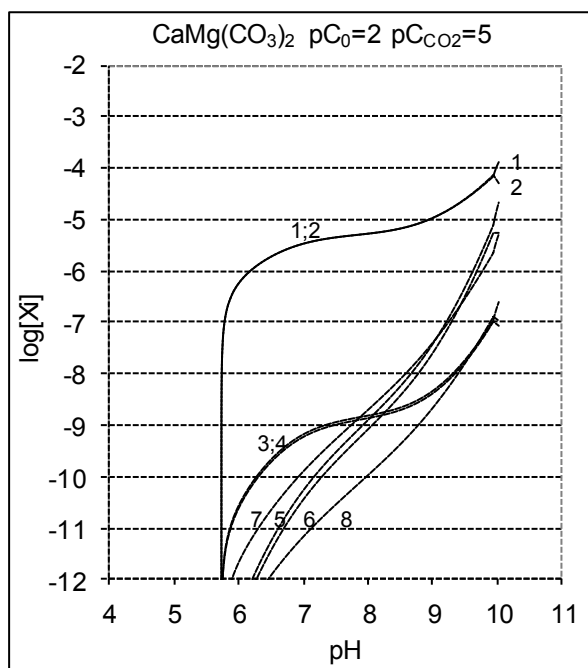


(8.6c)

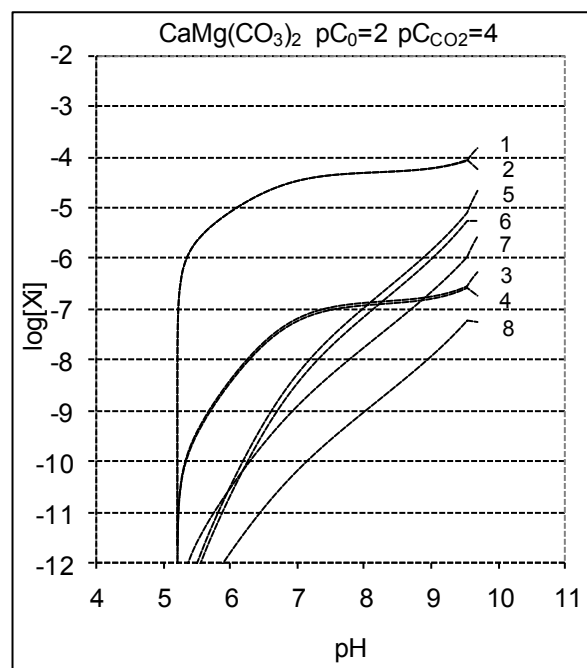


(8.6d)

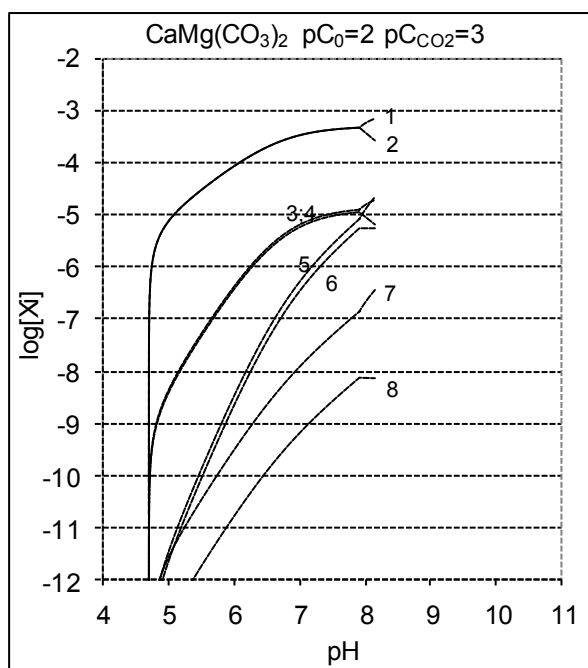
Rys. 8.6. Krzywe $\log[X_i]$ vs pH wykreślone dla różnych rozpuszczalnych indywiduów X_i w układzie zawierającym dolomit przy $pC_0 = 3$ i różnych wartościach pC_{CO_2} : 5 (8.6a), 4 (8.6b), 3 (8.6c) i 2 (8.6d). Rozpuszczalne indywidua (X_i) oznaczono numerami: 1 – Mg^{+2} , 2 – Ca^{+2} , 3 – $MgHCO_3^{+1}$, 4 – $CaHCO_3^{+1}$, 5 – $MgCO_3$, 6 – $CaCO_3$, 7 – $MgOH^{+1}$, 8 – $CaOH^{+1}$.



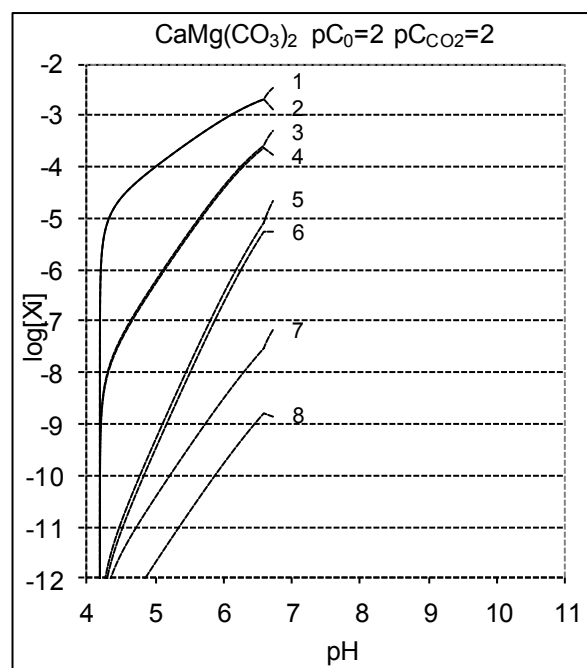
(8.7a)



(8.7b)



(8.7c)

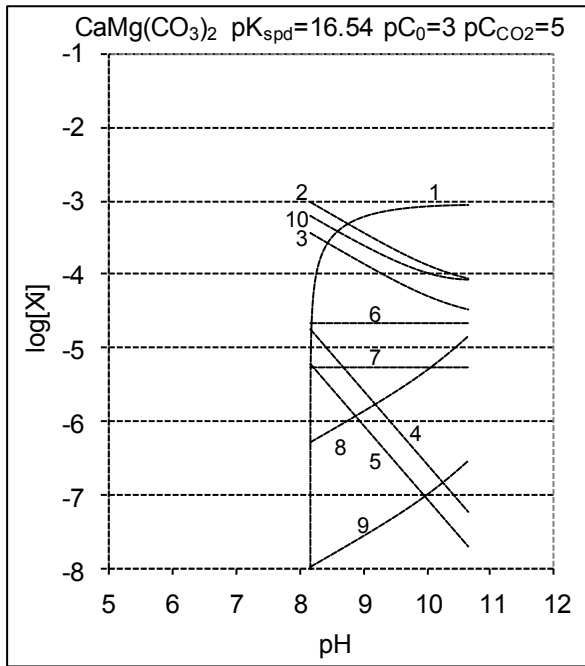


(8.7d)

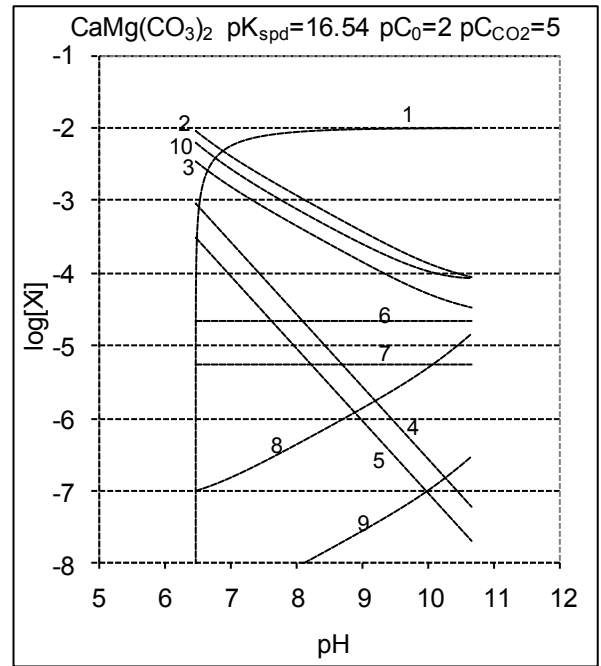
Rys. 8.7. Krzywe zależności $\log[X_i]$ od pH wykreślone dla różnych rozpuszczalnych indywidualów X_i w układzie, do którego wprowadzono dolomit przy $pC_0 = 2$ i różnych wartościach pC_{CO_2} : 5 (8.7a), 4 (8.7b), 3 (8.7c) i 2 (8.7d). Indywidua (X_i) są oznaczone numerami (X_i): 1 – Mg^{+2} , 2 – Ca^{+2} , 3 – $MgHCO_3^{+1}$, 4 – $CaHCO_3^{+1}$, 5 – $MgCO_3$, 6 – $CaCO_3$, 7 – $MgOH^{+1}$, 8 – $CaOH^{+1}$.

8.3.3.3. Krzywe rozpuszczalności dla dolomitu wykreślane przy różnych (założonych) wartościach pK_{spd}

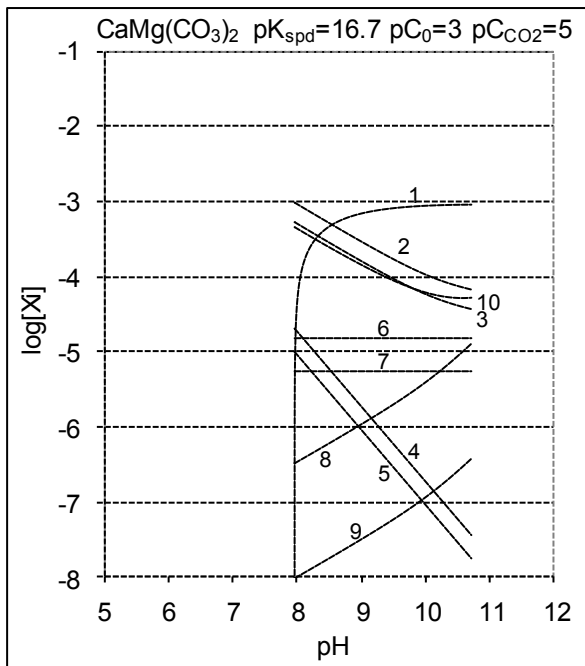
Jak zaznaczono powyżej, wartości pK_{spd} dostępne w literaturze różnią się w szerokim zakresie: od 16.54 do 19.35. Te (poważne) rozbieżności są spowodowane przez (i wynikają z) różnic w rozpuszczalności kalcytu i magnezytu. Mianowicie, kalcyt będący składnikiem dolomitu rozpuszcza się szybciej niż magnezyt będący jego składnikiem [137]. Ten efekt, wraz z możliwą niestechiometrycznością dolomitu (tj. formowanie się magnezowego kalcytu) sprawia, że układ z dolomitem jest bardzo skomplikowany. Krzywe specjacyjne dla dolomitu, wykreślone dla różnych wartości pK_{spd} dolomitu są prezentowane na Rys. 8.8 odpowiednio dla $pC_{CO_2} = 5$ i $pC_0 = 2$ lub 3. Powiązane krzywe rozpuszczania dla indywidualnych magnezu i wapnia pokazano na Rys. 8.9. Z prezentowanych tam danych prezentowanych tam wynika, że przy $pK_{spd} = 16.54$ i $pK_{spd} = 16.7$ równowagową fazą stałą jest kalcyt. Jednak, kiedy pH roztworu jest większe niż wartość graniczna (minimalna), faza stała zawiera dwa równowagowe osady: kalcyt i dolomit (Rys. 8.8a – 8.8d). Niemniej, dla $pK_{spd} = 17$, równowagową fazą stałą przy niższych wartościach pH jest dolomit, a kalcyt pojawia się jako druga równowagowa faza stała przy wartościach pH wyższych niż ok. 10.2 (Rys. 8.8e i 8.8f). Przy $pK_{spd} = 19.35$, nie formuje się kalcyt (Rys. 8.8g i 8.8h). Warto zauważyć, że krzywe z rysunków 8.8 i 8.9 kończą się przy pH, w którym iloczyn rozpuszczalności (K_{sp1}) dla $Mg(OH)_2$ jest osiągnięty. Wykresy krzywych rozpuszczalności dla magnezu i wapnia różnią się znacząco przy $pK_{spd} = 16.54$ i $pK_{spd} = 16.7$ (Rys. 8.9a–8.9d). Przy $pK_{spd} = 17$, wykresy rozdzielają się przy wyższych wartościach pH (Rys. 8.9e i 8.9f). Przy $pK_{spd} = 19.35$, oba wykresy pokrywają się (Rys. 8.9g i 8.9h).



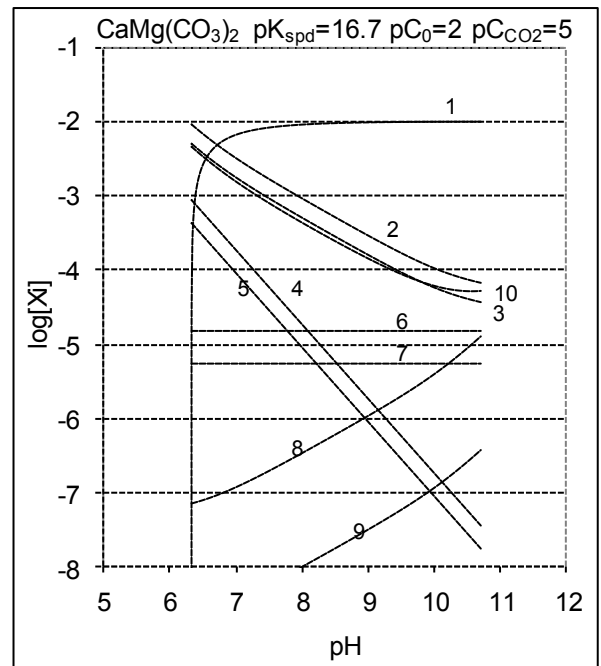
(8.8a)



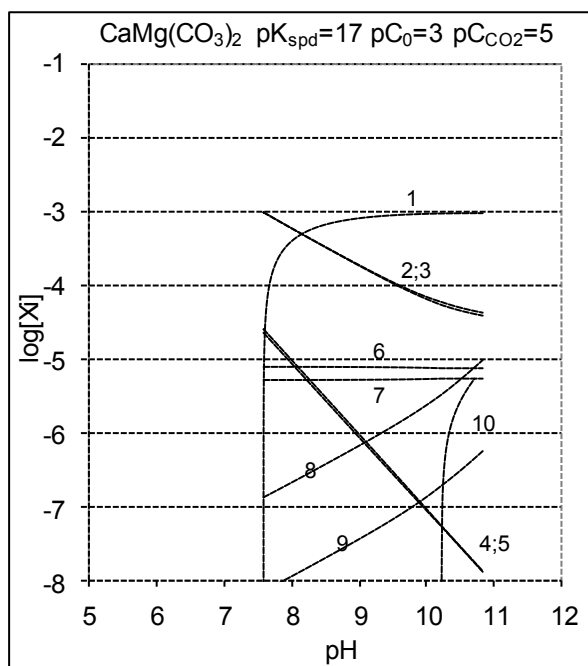
(8.8b)



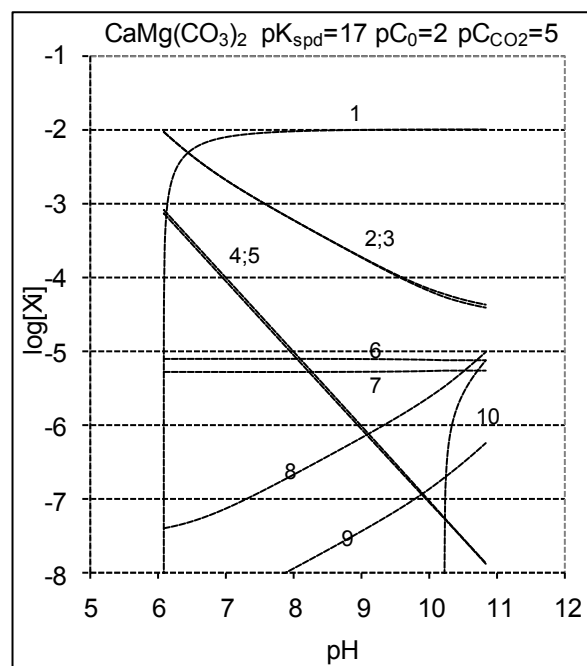
(8.8c)



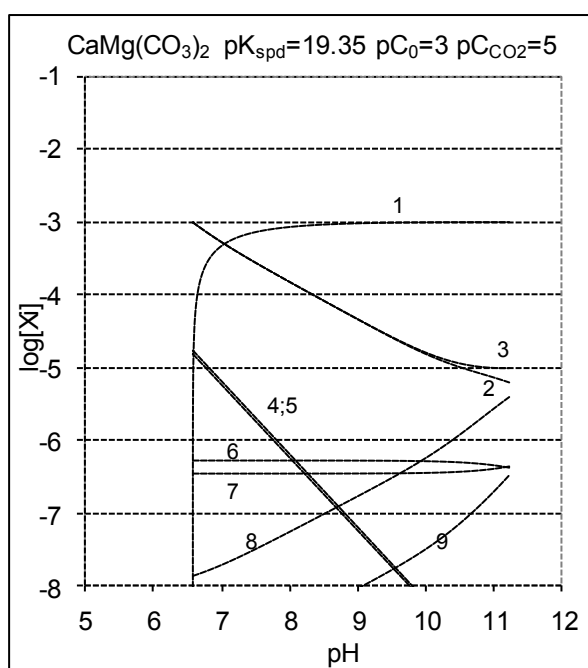
(8.8d)



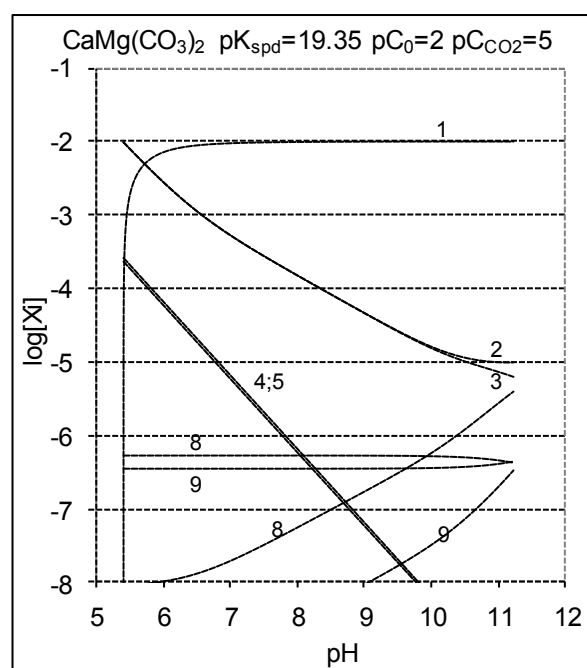
(8.8e)



(8.8f)

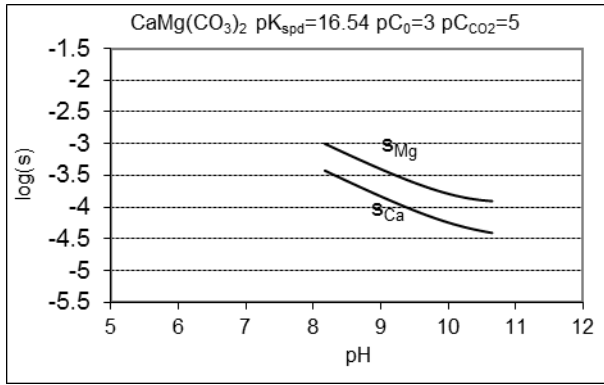


(8.8g)

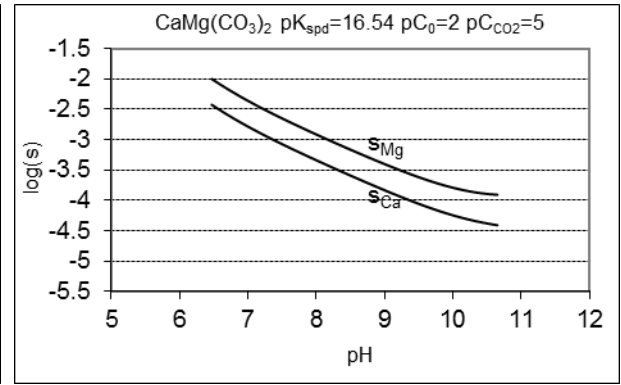


(8.8h)

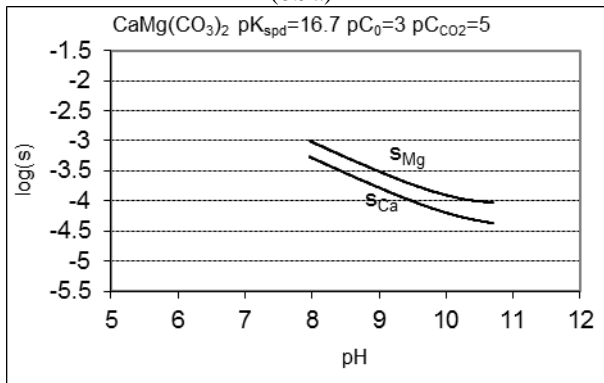
Rys. 8.8. Zależności $\log[X_i]$ od pH wykreślone dla literaturowych wartości pK_{spd} , pC_0 i pC_{CO_2} dla wskazanych indywiduali X_i oznaczonych numerami: 1 – **CaMg(CO₃)₂** (osad), 2 – **Mg⁺²**, 3 – **Ca⁺²**, 4 – **MgHCO₃⁺¹**, 5 – **CaHCO₃⁺¹**, 6 – **MgCO₃** (rozpuszczalny kompleks), 7 – **CaCO₃** (rozpuszczalny kompleks), 8 – **MgOH⁺¹**, 9 – **CaOH⁺¹**, 10 – **CaCO₃** (osad).



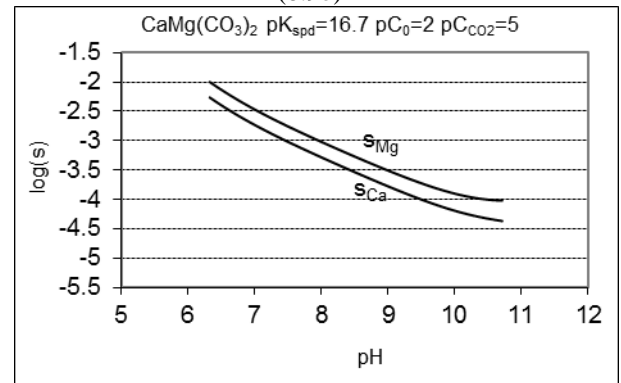
(8.9a)



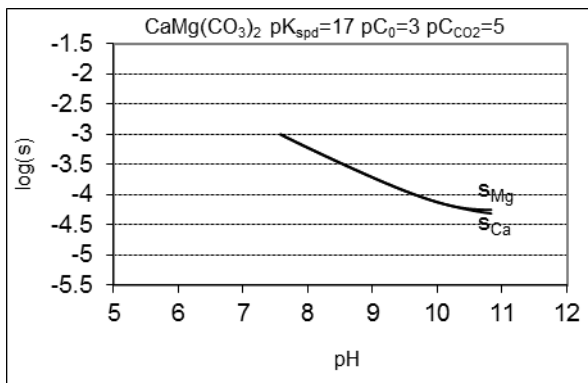
(8.9b)



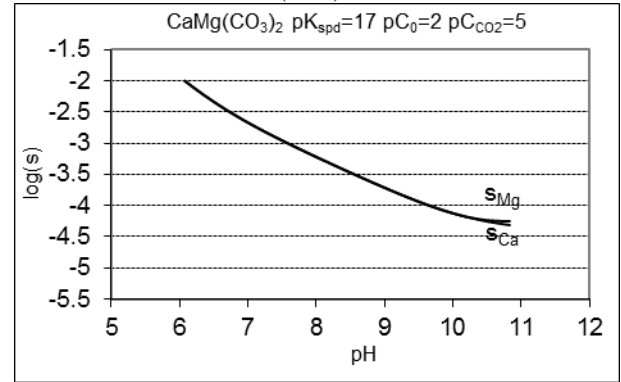
(8.9c)



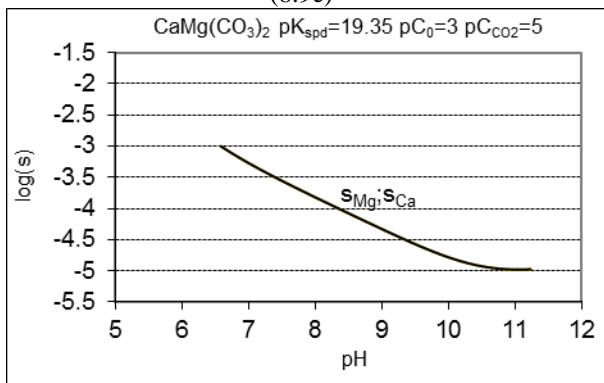
(8.9d)



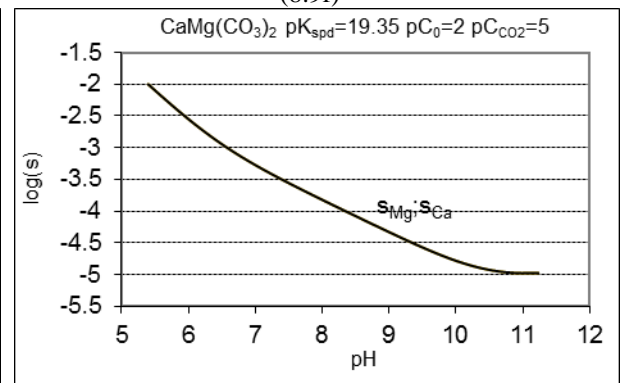
(8.9e)



(8.9f)



(8.9g)



(8.9h)

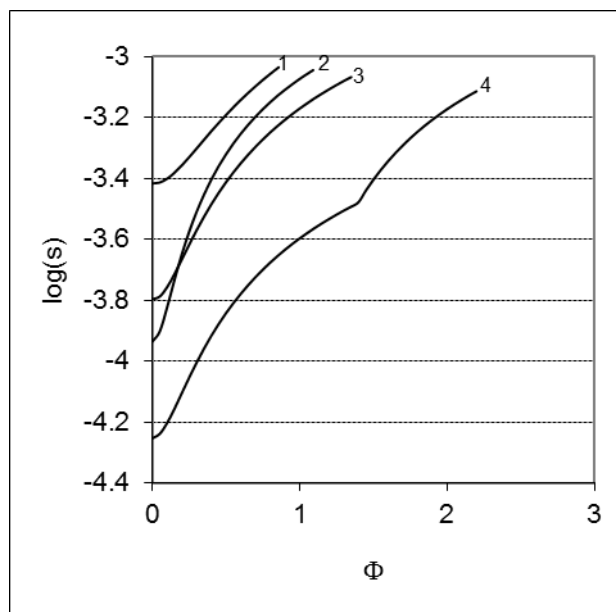
Rys. 8.9. Krzywe rozpuszczania dla indywidualności magnezu ($\Sigma_{Mg} = s_{Mg}$, równanie 8.30) i wapnia ($\Sigma_{Ca} = s_{Ca}$, równanie 8.31).

Informacje dotyczące równowagowej fazy stałej oczekiwanej przy danej wartości pK_{spd} i innych danych równowagowych oraz nie zmiennych wartości pC_0 i pC_{CO_2} , są zaprezentowane w Tabeli 8.3. Jak wynika powyższych krzywych rozpuszczalności, pH roztworu rośnie podczas rozpuszczania się osadu. Dla dolomitu, przy $pK_{spd} = 16.54$, pierwszy jest przekroczony iloczyn rozpuszczalności dla kalcytu, przy niższych wartościach pH, tzn. kalcyt, jako pierwszy wytrąca się z roztworu zawierającego dolomit. Przy $pK_{spd} = 17$, obie wartości pH są prawie identyczne a przy $pK_{spd} = 19.35$ iloczyn rozpuszczalności dla dolomitu jest przekroczony pierwszy (dolomit staje się równowagowa faza stałą).

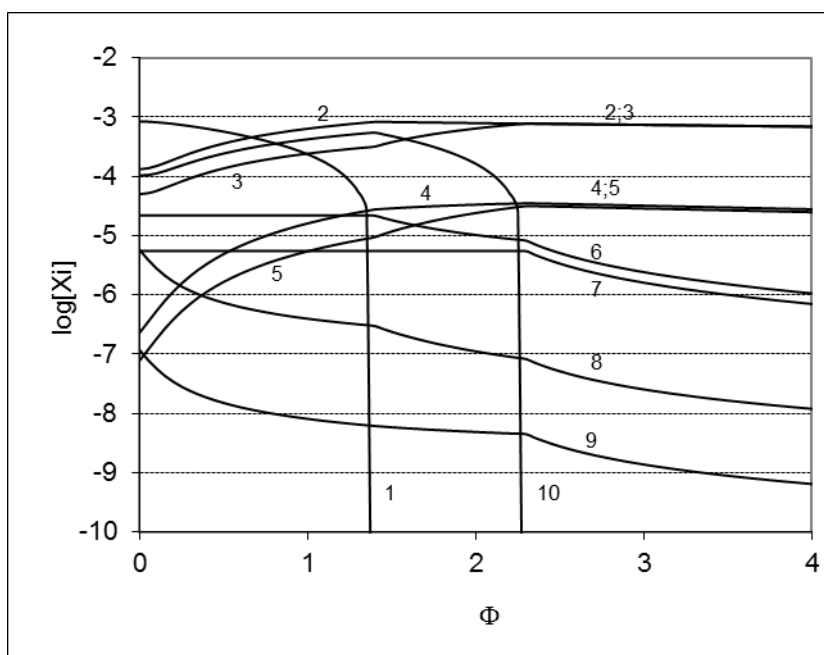
Należy zauważyć także, że węglany są rozpuszczalne po dodaniu odpowiedniego nadmiaru roztworu H_2CO_3 na sposób miareczkowania (Rys 8.10 i 8.11).

Tabela 8.3. graniczne wartości pH_0 obliczone dla $CaMg(CO_3)_2$ i $CaCO_3$ przy różnych wartościach pC_0 i pC_{CO_2} ; $pC_0 = -\log C_0$, $pC_{CO_2} = -\log C_{CO_2}$. Szczegóły w tekście; $pC_{CO_2} = \infty \Leftrightarrow C_{CO_2} = 0$.

pC_0	pC_{CO_2}	$pK_{so}=16.54$		$pK_{so}=16.7$		$pK_{so}=17$		$pK_{so}=19.35$	
		$CaCO_3$	$CaMg(CO_3)_2$	$CaCO_3$	$CaMg(CO_3)_2$	$CaCO_3$	$CaMg(CO_3)_2$	$CaCO_3$	$CaMg(CO_3)_2$
3	5	7,60	7,81	7,60	7,73	7,60	7,59	7,60	6,58
	2	6,94	7,13	6,94	7,06	6,94	6,93	6,94	6,08
2	5	6,09	6,23	6,09	6,18	6,09	6,08	6,09	5,40
	2	5,99	6,13	5,99	6,08	5,99	5,98	5,99	5,31



Rys. 8.10. Wykres zależności $\log(s)$ vs. Φ dla miareczkowań $V_0 = 10$ mL układu z (a) MgCO_3 (krzywa 1, $s = s_{\text{Mg}}$), (b) CaCO_3 ($s = s_{\text{Ca}}$, krzywa 2), (c) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ($s = s_{\text{Mg}}$ dla krzywej 3, $s = s_{\text{Ca}}$ dla krzywej 4) ($C_0 = 0.001\text{mol/L}$) z V mL H_2CO_3 ($C = 0.01\text{mol/L}$); $\Phi = C \cdot V / (C_0 \cdot V_0)$.



Rys. 8.11. Krzywa zależności $\log[X_i]$ vs. Φ dla określonych (liczby 1-10) indywiduali X_i podczas miareczkowania $V_0 = 10$ mL układu z $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ($C_0 = 0.001\text{mol/L}$) za pomocą V mL H_2CO_3 ($C = 0.01\text{mol/L}$); 1 – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (osad), 2 – Mg^{+2} , 3 – Ca^{+2} , 4 – MgHCO_3^{+1} , 5 – CaHCO_3^{+1} , 6 – MgCO_3 (rozpuszczalny kompleks), 7 – CaCO_3 (rozpuszczalny kompleks), 8 – MgOH^{+1} , 9 – CaOH^{+1} , 10 – CaCO_3 (osad); $\Phi = C \cdot V / (C_0 \cdot V_0)$.

Niektóre stałe równowagi podane wyżej są w pewnym stopniu modyfikowane, przez efekty kinetyczne. Mianowicie, z danych dotyczących rozpuszczania się dolomitu przy różnych wartościach pH [137] lub pH i p_{CO_2} [138], wynika, że ogólną efektywność rozpuszczania się dolomitu jest ograniczona rozpuszczaniem się MgCO_3 , gdyż CaCO_3 w dolomicie rozpuszcza się szybciej niż MgCO_3 [138].

8.4 Uwagi dotyczące symulacji procesu roztwarzania

We wszystkich wyżej wymienionych układach stężenie [pr] osadu pr było traktowane, jako zmienna bieżąca [131]. W przeciwieństwie do większości miareczkowań, w których objętość V titranta jest traktowana jako taka właśnie zmienna (patrz np. [131,132]), tutaj osad rozpuszczając się przechodzi do roztworu, przy jednoczesnej stałej objętości układu osad + roztwór. Dla $V = 100 \text{ cm}^3$, początkowo ($t=0$) objętość MeCO_3 w układzie wynosi $C_0 \cdot 10^{-1} \cdot M_x/\rho [\text{cm}^3]$, i.e.:

0.032% przy $C_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$ i 0.0032% przy $C_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$ dla MgCO_3 ,

0.037% przy $C_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$ i 0.0037% przy $C_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$ dla CaCO_3 ,

0.07% przy $C_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$ i 0.007% przy $C_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$ dla $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

To oznacza, że zmiana objętości układu spowodowana rozpuszczaniem się osadu wynosi dużo poniżej 0.1% i dlatego proces rozpuszczania zachodzi praktycznie w stałej objętości. Warto naświetlić fakt, że stężenie osadu odpowiada objętości całego układu (roztwór + osad), a stężenie form rozpuszczonych w roztworze odpowiada objętości roztworu. Zmiany objętości osadu w trakcie rozpuszczania jest nieistotna w porównaniu stężenia (C_0) przyjętego przy rozważaniu procesu.

8.5 Dyskusja o graficznym przedstawianiu wykresów

Przedziały pH na rozważanych wykresach powinny być w każdym przypadku ograniczone do $\text{pH} \in \langle \text{pH}_0, \text{pH}_1 \rangle$, jak to określono w tabeli 8.1–8.3. Przy $C_{\text{CO}_2} = 0$, czyli w przypadku braku nadmiarowych węglanów, wartość pH_1 nie zależy od wartości C_0 dla MgCO_3 i CaCO_3 . Wartość pH_0 spada wraz ze wzrostem wartości C_{CO_2} . Dodatkowo krzywe związane z miareczkowaniem $V_0 = 10 \text{ mL}$ układu dwufazowego składającego się pr_i ($C_0 = 10^{-3} \text{ mol/L}$, $i = 1,2,3$) za pomocą $V \text{ mL } C = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L } \text{H}_2\text{CO}_3$ są zaprezentowane na Rys. 8.10 i 8.11. Wzięto pod uwagę, że ok. 90 mL CO_2 rozpuszcza się w 100 mL czystej wody o temperaturze

pokojujowej, czyli stężenie CO_2 w nasyconym roztworze wynosi ok. $(0.09/22.4)/(273/293)/0.1 = 0.0375 \text{ mol/L}$.

8.6 Rozpuszczalność magnezytu, kalcytu i dolomitu

Pojęcie rozpuszczalności wprowadzono do układów gdzie iloczyn rozpuszczalności nie jest przekroczony dla odpowiedniego osadu. Pojęcie rozpuszczalności odnosi się także do układów równowagowych, z nasyconym roztworem względem osadu.

Każdy elektrolityczny układ dwufazowy powinien być rozpatrywany zgodnie z procedurami analogicznymi do tych dotyczących funkcji, a zwłaszcza określania maksymalnych i minimalnych wartości pH, w których istnieje osad w równowadze z roztworem. Na przykład, węglany rozważane w tabelach 8.1 – 8.3 znajdują się w stanie równowagi z fazą stałą jedynie w przedziale (pH_0 , pH_1).

Pewne nieporozumienia wiążą się z pojęciem układów otwartych i zamkniętych. Równanie (8.24) może być zastosowane dla zakwaszonych układów tylko w przypadku $[\text{H}^{+1}] \ll k_1$, gdzie H_2CO_3 (słabo rozpuszczalna forma) dominuje wyraźnie nad innymi formami rozpuszczalnymi: HCO_3^{-1} i CO_3^{-2} ; dominującymi w wyższych zakresach pH.

Formy dominujące: H_2CO_3 HCO_3^{-1} CO_3^{-2}

pk_i dla H_2CO_3 $\xrightarrow{\hspace{10em}}$ 6.38 10.33 pH

Rozpuszczalność NaHCO_3 (9.57 g/100 g H_2O , 20 °C) i Na_2CO_3 (14.5 g/100 g H_2O , 20 °C) przewyższa 1 mol/L. To oznacza, że 1 mol/L roztwór NaOH , kiedy poddamy działaniu CO_2 z powietrza przemienia się, stopniowo, w Na_2CO_3 a potem w roztwór NaHCO_3 . W alkalicznym środowisku, wartość $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ jest niższa niż ta wyliczona z równ. (8.24) przy $p(\text{CO}_2) = 10^{-3.5} \text{ atm}$ a roztwór znów nasycy się CO_2 . Można oczekiwać maksymalnej rozpuszczalności CO_2 wzrastającej wraz ze wzrostem pH. Wartość rozpuszczalności odnosząca się do stanu równowagi (nasylenia) jest (teoretycznie) osiągalna w czasie $t = \infty$. Jak wynika z Tabeli 8.1, wartość pH_0 , przy której krzywa rozpuszczalności startuje spada wraz ze wzrostem wartości C_{CO_2} . Różnice w wartościach startowych pH_0 dla krzywych rozpuszczalności powodowane mogą wynikać z faktu, iż współczynnik rozpuszczalności większych kryształów jest niższy, niż tych małych dopiero, co wytrąconych.

Możliwość tworzenia innych osadów powinna być także wzięta pod uwagę. Na przykład, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ jest tworzone przy wysokich wartościach pH podczas, gdy magnezyt lub dolomit są wprowadzane do roztworów alkalicznych zawierających lub nie zawierających CO_2 ;

ten osad jest odpowiedzialny za niskie wartości rozpuszczalności Mg w układzie (ok. $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L przy pH = 12). Rozpuszczalność s_{Mg} , obliczona z równania $s_{Mg} = s' + [MgHCO_3^{+1}] + [MgCO_3]$ gdzie $s' = [Mg^{+2}] + [MgOH^{+1}]$ (8.32) jest niższa niż minimalna rozpuszczalność $MgCO_3$. Przy pH = 12, czyli w układzie z $Mg(OH)_2$ jako równowagowym osadem mamy $s' = 10^{-6.74} + 10^{-6.17} = (s' < s_{Mg})$. To także przeczy wartości stałej trwałości rozpuszczalnego kompleksu $Mg(OH)_2$ znalezionej w pracy [137].

8.7. Uwagi końcowe

Ten rozdział stanowi opracowanie dotyczące rozpuszczalności najważniejszych węglanów: kalcytu, magnezytu i dolomitu jako odpowiednich faz stałych (stężenie molowe C_0) wprowadzonych do roztworu zawierającego C_{CO_2} mol/L CO_2 . Procedura obliczeniowa pozwala na określenie stężeń poszczególnych form i wartości Σ_{Me} przy różnych pH, w roztworach powstałych wskutek rozpuszczania osadu węglanowego. Pod koniec procesu rozpuszczania, Σ_{Me} przyjmuje (w równowadze) swoją wartość graniczną, równą rozpuszczalności (s_{Me}) odpowiedniej fazy stałej lub wartości C_0 , jeżeli węglan rozpuścił się w całości. Różne wartości iloczynu rozpuszczalności (K_{spd}) występujące w literaturze dają niejednoznaczne informacje, który osad jest równowagowym pod koniec procesu rozpuszczania. Dane kinetyczne świadczą na korzyść $CaCO_3$ przyspieszającego rozpuszczanie dolomitu. To także wyjaśnia proces zwany dedolomityzacją. Wyższe (relatywnie) stężenie CO_2 w roztworze promuje wyższe (lub całkowite) rozpuszczenie węglanów. Podobny zjawisko jest obserwowane w przypadku rozpuszczania struwitu ($MgNH_4PO_4$), gdzie iloczyn rozpuszczalności osadu ($Mg_3(PO_4)_2$) jest przekraczany jako pierwszy [12].

9. PODSUMOWANIE

Praca ta bazuje na opracowanej przez Michałowskiego metodzie bilansowania układów elektrolitycznych. Każdy taki układ możemy opisać odpowiednim zespołem bilansów (równań algebraicznych). Te bilanse to: ładunkowy (odzwierciedlający podstawowe w przyrodzie prawo elektroobojętności), stężeniowe (opisujące prawo zachowania masy dla poszczególnych składników) oraz bilans elektronowy (dla układów, w których zachodzą reakcje redox). Bilans ładunkowy wraz z bilansem stężeniowym stanowią uogólnione podejście do analizy równowagowej układów elektrolitycznych (GATES), zaś bilans elektronowy to uogólniony bilans elektronowy (GEB).

W pracy wyjaśniono algorytm tworzenia bilansów od zebrania danych fizykochemicznych do ostatecznego rozpisania bilansów. Praca w tym punkcie może być potraktowana, jako przewodnik dla każdego, kto chciałby w przyszłości formułować bilanse dla dowolnego układu. W pracy opisano tożsamość i kompatybilność między oboma podejściami do GEB (Approach 1 i 2) wykazaną przez Michałowskiego.

GATES i GEB wykorzystano do trzech zagadnień: miareczkowaniach układów redoks zawierających związki chloru i jodu, miareczkowań metodą pH-statyczną i symulacji termodynamicznego rozpuszczania się kalcytu, magnezytu i dolomitu.

W rozpatrywanych przez nas układach analitycznych, poprzez odpowiednią kombinację liniową bilansów dochodzimy do odpowiednich zależności funkcyjnych jak np. $\text{pH} = f(\Phi)$ a więc uzyskujemy np. teoretyczne równania krzywych miareczkowania. Warto podkreślić, że przy ich wyprowadzaniu nie stosujemy żadnych drastycznych uproszczeń takich jak np.: pomijanie niektórych indywiduów, czy preferowanie na wstępie wybranych reakcji zachodzących w analizowanym układzie. Mało, tego zastosowany przez nas nowatorski sposób postępowania umożliwia określenie wpływu różnego rodzaju czynników na przebieg krzywej miareczkowania. W naszym przypadku zapis reakcji służy jedynie sformułowaniu odpowiednich stałych równowagowych.

W pracy pokazano symulacje miareczkowań układów redoks dla związków jodu i chloru. W wyniku symulacji otrzymano wykresy: pH vs. Φ , E vs. Φ oraz wykresy specjacyjne. Otrzymane dane pozwoliły na wyciągnięcie wniosków dotyczących badanych układów:

- W układzie miareczkowania $\text{KI} + \text{HCl}$ za pomocą KIO_3 zaobserwowano, że zmiany chlorki utleniają się w znikomym stopniu; maksymalne zaś stężenie Cl_2 , jako głównego produktu utleniania wynosi $[\text{Cl}_2] = 10^{-9.9}$. Maksymalne stężenia pozostałych form nie

(czyli HClO_2 , ClO_2 , ClO_3 , ClO_4), są poniżej 10^{-23} . W takim przypadku możemy mówić o reakcji synproporcjonacji.

- W układzie miareczkowania KIO_3 za pomocą HI zaobserwowano nie monotoniczność dla pH i E . Po dodaniu 10^{-4} mL 0.1 mol/L HI , pH spada z 7.00 do 6.066 , wtedy uzyskuje minimalną wartość 5.626 przy V ok. 10^{-3} mL, po czym wzrasta, osiąga spłaszczone maksimum 5.981 przy $\Phi \approx 0.57$, i znowu opada. Znaczący wzrost E następuje w początkowym obszarze przebiegu krzywej: od 0.726 V przy $\Phi = 0$ do 0.781 V przy $\Phi = 10^{-3}$. Ponadto nie monotoniczny przebieg krzywej kończy się wyraźnym załamaniem przy $\Phi = 6$, za nim następuje monotoniczny spadek wartości E . Nie monotoniczne przebiegi funkcji $\text{pH} = \text{pH}(\Phi)$ dla kilku układów red-ox zostały już wcześniej zaprezentowane w pracach [14,15,92,99], a także dla kilku układów z binarnymi rozpuszczalnikami [116,117], natomiast nie monotoniczny przebieg funkcji $E = E(\Phi)$ dla układów red-ox został po raz pierwszy opisany w tej pracy.
- W układach miareczkowania KIO_3 za pomocą KI i KI za pomocą KIO_3 są przykładami układów synproporcjonacji, w których reakcje red-ox zachodzą w niewielkim stopniu. Osobno roztwory KIO_3 i KI są obojętne, $\text{pH}(\Phi=0) = 7.00$. Jednak, mieszanina tych roztworów ma charakter lekko alkaliczny, jest to spowodowane tworzeniem się śladowych ilości produktów HIO i HIO_3 .
- W układzie miareczkowania KI za pomocą Cl_2 dochodzi do dysproporcjonacji Cl_2 . Każda cząsteczka Cl_2 daje jony ClO_4^{-1} i Cl^{-1} .

Innym zagadnieniem poruszonym w pracy jest miareczkowanie pH -statycznego wprowadzone przez Macca, w tej pracy rozszerzono na inne bardziej skomplikowane układy. W miareczkowaniu tym stosuje układ dwóch titrantów głównego i pomocniczego. Obserwowaną wielkością są tu zmiany pH . Należy tu zwrócić uwagę, że jedną z głównych zalet tego typu miareczkowania jest zastąpienie wielu elektrod jonoselektywnych przez jedną wodorową. Wykonane symulacje pozwoliły dojść do następujących wniosków i obserwacji:

- Niewątpliwie jak wynika z przeprowadzonych analiz miareczkowanie pH -statyczne, przeprowadzane optymalnie może dostarczyć cennych informacji.
- W pH -statycznej modyfikowanej metodzie Liebig – Denigès oznaczania cyjanków za pomocą roztworu AgNO_3 , osad **AgI** (nie metastabilny **AgCN**) powinien wytrącać się w okolicy punktu równoważnikowego ($\phi_r = 0.5$). Stwierdzono, że nadmierna ilość KI w roztworze miareczkowanym może spowodować pojawienie się dodatniego błędu analizy lub nawet nie wytrącenie się osadu **AgI** w ogóle (**AgI** rozpuszcza się w bardziej stężonych roztworach KI).

- Warto zauważyć, że w pewnych granicach, różnice we właściwościach kwasowo–zasadowych i kompleksujących związków buforowych nie wpływają na kształt krzywej miareczkowania pH–statycznego.
- W przypadku oznaczania cyjanków jest za pomocą soli niklu, jako titranta, kształt krzywych jest inny od prezentowanych zarówno wcześniej w niniejszej pracy, jak i w innych pracach [30, 31]. Zmiany pH są relatywnie większe za punktem równoważnikowym niż przed.
- Miareczkowanie pH–statyczne może być także wykorzystane do analizy dwuskładnikowej. Możliwość indywidualnego oznaczenia obu składników daje miareczkowanie Cd i Pb w środowisku kwasu siarkowego za pomocą EDTA i z wykorzystaniem buforu octanowego. Dla wartości $\text{pH}_0 = 4.8 \div 5.0$ możemy obserwować krzywe składające się z trzech odcinków, to pozwala na jednoczesne wyznaczenie zawartości obu metali.
- Potwierdzono eksperymentalne badania [65], w których stwierdzono, że dla układu Ca + Mg odpowiednia krzywa miareczkowania za pomocą EGTA (eter bis(etyloaminodwuocjanowy)etyloglikolu) składa się tylko z dwóch części. Umożliwia ona tylko oznaczenie sumarycznej ilości obu substancji.
- Określono kryteria doboru wartości pH_0 i ich wpływ na przebieg miareczkowania.

Innym zagadnieniem poruszonym w pracy były symulacje termodynamicznego rozpuszczania kalcytu, magnezytu i dolomitu. Nawiązano tu do układów rzeczywistych i zachodzących tam przemian. Symulacje dotyczyły rozpuszczania w czystej wodzie, jak i zawierającej CO_2 . Dane symulacyjne pozwoliły na:

- Określenie granicznych obszarów pH, w których można traktować kalcyt i magnezyt jako równowagową fazą stałą.
- Określono wpływ stężenia CO_2 zawartego w roztworze na proces rozpuszczania.
- Objaśniono proces dedolomityzacji zachodzący w trakcie rozpuszczania dolomitu.

Dzięki zastosowaniu uogólnionego podejścia do bilansowania układów elektrolitycznych Michałowskiego możliwe stało się pełne odtworzenie całego procesu chemicznego z wykorzystaniem całej dostępnej wiedzy fizykochemicznej. Sprawdzenie wpływu różnych czynników na przebieg procesu.

10. LITERATURA

1. T. Michałowski, A. Rokosz, A. Tomsia, *Analyst*, **112** (1987) 1739.
2. T. Michałowski, *Analyst*, **113** (1988) 833.
3. T. Michałowski, A. Rokosz, E. Negrusz-Szczęsna, *Analyst*, **113** (1988) 969.
4. T. Michałowski, A. Rokosz, P. Kościelniak, J.M. Łagan, J. Mrozek, *Analyst*, **114** (1989) 1689.
5. T. Michałowski, *Nowe koncepcje analizy stężonych roztworów elektrolitów metodą potencjometrycznego miareczkowania w układach kwasowo-zasadowych*, Rozprawy habilitacyjne UJ, nr 165, Kraków 1989.
6. T. Michałowski, A. Rokosz, M. Zachara, *Chem. Anal. (Warszawa)*, **39** (1994) 21.
7. T. Michałowski, A. Rokosz, E. Gibas, *Acta Chem. Polon.*, **37** (1995) 143.
8. T. Michałowski, D. Janecki, K. Doktor, *Talanta*, **48** (1999) 1119; *idem.ibid.*, **49** (1999) 943.
9. T. Michałowski, D. Janecki, *Chem. Anal. (Warszawa)*, **44** (1999) 611.
10. T. Michałowski, D. Janecki, K. Styszko–Grochowiak, *Talanta*, **52** (2000) 555.
11. T. Michałowski, D. Janecki, M. Zieliński, *Chem. Anal. (Warszawa)*, **45** (2000) 659.
12. T. Michałowski, *Talanta*, **39** (1992) 1127.
13. T. Michałowski, E. Gibas, *Talanta*, **41** (1994) 1311.
14. T. Michałowski, M. Toporek, New concepts of alkalinity and acidity of natural waters, XLVI Zjazd PTCh I SITPCh, Lublin, 15-18.09.2003.
15. A.G. Asuero, T. Michałowski, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **41** (2011) 151.
16. T. Michałowski, A.G. Asuero, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **42** (2012) 220.
17. T. Michałowski, R. Stępak, *Anal. Chim. Acta*, **172** (1985) 207.
18. T. Michałowski, M. Toporek, M. Ślusarska, Materiały II Konferencji Chemometria. Metody i zastosowania, Zakopane 16-19.10.2003, s. 427.
19. T. Michałowski, B. Pilarski, A.G. Asuero, A. Dobkowska, *Talanta*, **82**(5) (2010) 1965
20. T. Michałowski, B. Pilarski, A.G. Asuero, A. Dobkowska, S. Wybraniec, *Talanta*, **86** (2011) 447.
21. T. Michałowski, A.G. Asuero, *Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation* **2**(1) (2012) 1-4. doi:10.4236/jasmi.2012.21001.
22. A.G. Asuero, B. Pilarski, A. Dobkowska, T. Michałowski, *Talanta*, **112** (2013) 49.
23. B. Pilarski, A. Dobkowska, H. Foks, T. Michałowski, *Talanta*, **80**(3) (2010) 1073.
24. T. Michałowski, B. Pilarski, A. Dobkowska, J. Młodzianowski, *Wiad. Chem.*, **54** (2010) 124.
25. T. Michałowski, A. Lesiak, *J. Chem. Educ.*, **71** (1994) 632.

26. T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, *J. Elementology*, **10**(4) (2005) 68.
27. T. Michałowski, A. Pietrzyk, *Talanta*, **68** (2006) 594.
28. T. Michałowski, A. Pietrzyk, Wykorzystanie technologii informatycznych w akademickiej dydaktyce chemii, UJ Kraków, s. 137-146, 2007.
29. T. Michałowski, A. Pietrzyk, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **53** (2008) 33.
30. T. Michałowski, M. Toporek, M. Borzęcka, A. Pietrzyk, *J. Elementology*, **10**(4) (2005) 89.
31. T. Michałowski, M. Borzęcka, M. Toporek, P. Maciukiewicz, A. Pietrzyk, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **54** (2009) 1203.
32. T. Michałowski, A.G. Asuero, J. Thermodynamics, vol. 2012 (2012), Article ID 723052, 12 pages, doi:10.1155/2012/723052.
<http://www.hindawi.com/journals/jtd/2012/723052/cta/>
33. T. Michałowski, N. Wajda, D. Janecki, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **41** (1996) 667.
34. T. Michałowski, A. Lesiak, Euroanalysis VIII, Book of Abstracts, PJ 35, PM 10, Edinburgh (1993).
35. T. Michałowski, *J. Chem. Educ.*, **71** (1994) 560.
36. T. Michałowski, A. Lesiak, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **39** (1994) 623.
37. T. Michałowski, *Obliczenia w chemii analitycznej z elementami programowania komputerowego*, PK, Cracow, 2001 <http://suw.biblos.pk.edu.pl/resourceDetails&rId=3974>
38. T. Michałowski, A. Baterowicz, A. Madej, J. Kochana, *Anal. Chim. Acta*, **442** (2001) 287.
39. T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, *Talanta*, **65** (2005) 1241.
40. T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, *J. Chem. Educ.*, **82** (2005) 470.
41. T. Michałowski, K. Kupiec, M. Rymanowski, *Anal. Chim. Acta*, **606** (2008) 172.
42. M. Ponikvar, T. Michałowski, K. Kupiec, S. Wybraniec, M. Rymanowski, *Anal. Chim. Acta*, **628** (2008) 181.
43. T. Michałowski, in <http://www.chemia.uj.edu.pl/~ictchem/book.html>, 2007, pp. 155-161, 162-169.
44. T. Michałowski, A. Pietrzyk, *Wiad. Chem.*, **61** (2007) 625.
45. T. Michałowski, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **40** (2010) 2.
46. T. Michałowski, "Application of GATES and MATLAB for Resolution of Equilibrium, Metastable and Non-Equilibrium Electrolytic Systems", Chap. 1, pp. 1 – 34, in: *Applications of MATLAB in Science and Engineering* (ed. by T. Michałowski), InTech - Open Access publisher in the fields of Science, Technology and Medicine, 2011,

- <http://www.intechopen.com/books/show/title/applications-of-matlab-in-science-and-engineering>.
47. T. Michałowski, M. Ponikvar-Svet, A.G. Asuero, K. Kupiec, *J. Solution Chem.*, **41** (2012) 436.
 48. Z. Pietrzkowski, B. Nemzer, A. Spórna, P. Stalica, W. Treser, R. Keller, R. Jimenez, T. Michałowski, S. Wybraniec, *New Medicine*, **1** (2010) 12.
<http://www.newmedicine.pl/plshown.php?ktory=3333>
 49. B. Nemzer, Z. Pietrzkowski, A. Spórna, P. Stalica, W. Thresher, T. Michałowski, S. Wybraniec, *Food Chemistry*, **127** (2011) 42.
 50. S. Wybraniec, T. Michałowski, *J. Agric. Food Chem.*, **59** (2011) 9612.
 51. S. Wybraniec, P. Stalica, A. Spórna, B. Nemzer, Z. Pietrzkowski, T. Michałowski, *J. Agric. Food Chem.*, **59** (2011) 12163.
 52. S. Wybraniec, K. Starzak, A. Skopińska, M. Szalaniec, J. Słupski, K. Mitka, P. Kowalski, T. Michałowski, *Food Sci. Biotechnol.*, **22** (2013) 353.
 53. S. Wybraniec, K. Starzak, A. Skopińska, B. Nemzer, Z. Pietrzkowski, T. Michałowski, *J. Agric. Food Chem.* accepted for print.
 54. Ch. Walling, Fenton's reagent revisited, *Acc. Chem. Res.*, **8** (1975) 125.
 55. D. C. Luehrs, A.E. Roher, *J. Chem. Educ.*, **84** (2007) 1290.
 56. D. A. Wink, C. B. Wink, R. W. Nims, P. C. Ford, *Environ Health Perspect.*, **102**(Suppl 3) (1994) 11.
 57. J. B. De Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez, J.A. Perez, *Chemosphere*, **45** (2001) 85.
 58. L. Gyorgyi, R. J. Field, *Nature*, **355** (1992) 808.
 59. L. Treindl, R. M. Noyes, *The Journal of Physical Chemistry*, **97**(43) (1993) 11354.
 60. R. M. Noyes, S.D. Furrow, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1) (1982) 45.
 61. J. A. Pojman, R. Craven, D.C. Leard, *J. Chem. Educ.*, **71** (1994) 84.
 62. T. Michałowski, *Chem. Anal.(Warsaw)*, **26** (1981) 799.
 63. T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Ponikvar-Svet, M. Rymanowski, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **40** (2010) 17.
 64. A. J. Bard, S. H. Simonsen, *J. Chem. Educ.*, **37** (1960) 364.
 65. E. Bishop, *Anal. Chim. Acta*, **26** (1962) 397.
 66. J. A. Goldman, *Anal. Chim. Acta*, **33** (1965) 217.
 67. J. A. Goldman, *J. Electroanal. Chem.*, **11** (1966) 255.
 68. J. A. Goldman, *J. Electroanal. Chem.*, **11** (1966) 416.

69. J. A. Goldman, *J. Electroanal. Chem.*, **14** (1967) 373.
70. J. A. Goldman, *J. Electroanal. Chem.*, **16** (1968) 47.
71. J. A. Goldman, *J. Electroanal. Chem.*, **18** (1968) 41.
72. J. A. Goldman, *J. Electroanal. Chem.*, **19** (1968) 205.
73. A. Meretoja, O. Lukkari, E. Hakoila, *Talanta*, **25** (1978) 557.
74. J. Stur, M. Bos, W.E. van der Linden, *Anal. Chim. Acta*, **158** (1984) 125.
75. R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.*, **323** (1992) 347.
76. C. Maccà, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357** (1997) 229.
77. R. de Levie, “*Advanced Excel for scientific data analysis*”, Oxford University Press, New York, 2nd ed., 2008.
78. F. James, CERN Program Library Long Writeup D506, MINUIT Function Minimization and Error Analysis, Reference Manual, Version 94.1 March 1994, CERN Geneva.
79. MATLAB & SIMULINK for Windows – User’s Guide. The MathWorks.
80. Optimization Toolbox For Use with MATLAB, User’s Guide.
81. C. Maccà, L. Soldà, *Electroanalysis*, **14** (2002) 57.
82. C. Maccà, L. Soldà, *Electroanalysis*, **14** (2002) 63.
83. C. Maccà, *Anal. Chim. Acta*, **456** (2002) 313.
84. C. Maccà, L. Soldà, M. Zancato, *Anal. Chim. Acta*, **470** (2002) 277.
85. J. Gutenbaum, *Modelowanie matematyczne systemów*, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2003.
86. G. S. Fishman, *Symulacja komputerowa. Pojęcia i metody.*, PWE, Warszawa 1981.
87. C. C. Chang, H.J. Keisler, *Model Theory*, North Holland 1973.
88. B. P. Zeigler, *Theory of Modelling and Simulation*, John Wiley, New York 1976.
89. K. J. Kurman, *Teoria regulacji - podstawy, analiza, projektowanie*, Wydawnictwo Naukowo–Techniczne, Warszawa 1975.
90. A. Hulanicki, *Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej*, PWN Warszawa 1992.
91. M. T. Beck, *Chemistry of Complex Equilibria*, Akadémiai Kiadó, Budapest 1970.
92. W. Libuś, Z. Libuś, *Elektrochemia*, wyd.2, PWN Warszawa 1987.
93. C. W. Davies, *Ion Association*, Butterworths, London, 1961.
94. C. W. Davies, *Electrochemistry*, George Newnes Ltd., London, 1961.
95. B. E. Conway, *Electrochemical Data*, Elsevier, Amsterdam, 1952.
96. D. J. Leggett, *Anal. Chem.*, **47** (1975) 1065.
97. P. G. Danielle, A. de Robertis, C. de Stefano, S. Sammartano, C. Rigano, *J. Chem.Soc. Dalton Trans.*, **34** (1985) 2353.

98. P. G. Danielle, C. Rigano, S. Sammartano, *Talanta*, **30** (1983) 81.
99. B. Capone, A. de Robertis, C. de Stefano, S. Sammartano, R. Scarcella, *Thermochimica Acta*, **86** (1985) 273.
100. T. Michałowski, *Zeszyty Naukowe UJ*, **32** (1989) 15.
101. J. Minczewski, Z. Marczenko, *Chemia analityczna, Analiza instrumentalna*, wyd.4 t.3, PWN Warszawa 1985.
102. F. Ingman, A. Johansson, S. Johansson, R. Karlsson, *Anal. Chim. Acta*, **64** (1973) 113
103. R. J. P. Williams, *J. Phys. Chem.*, **58** (1954) 121.
104. G. Gran, *Acta Chem. Scand.*, **4** (1950) 559.
105. G. Gran, *Analyst*, **77** (1952) 661.
106. B. H. J. Hofstee, *Science*, **131** (1960) 39.
107. F.J. Pantani, *J. Chem. Educ.*, **47** (1970) 309.
108. T. Michałowski, N. Wajda, D. Janecki, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **41** (1996) 667.
109. G. Gran, *Anal. Chim. Acta*, **206** (1988) 111.
110. T. Michałowski, *Chem. Anal.*, **28** (1983) 313.
111. J. Inczedy, *Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej*, PWN, Warszawa, 1979.
112. Y. Y. Lurie, *Guide book on Analytical Chemistry*, Khimia, Moscow, 1971.
113. C. De Stefano, C. Foti, A. Gianguzza, S. Sammartano, *Marine Chem.*, **72** (2000) 61.
114. K.L. Ress, J.S.J. Van Deventer, *Minerals Eng.*, **12** (1999) 877.
115. T. Suzuki, A. Hioki, M. Kurahashi, *Anal. Chim. Acta*, **476** (2003) 159.
116. C. Maccà, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357** (1997) 229.
117. R. S. Arvidson, F.T. Mackenzie, *Aquatic Geochemistry*, **2**(3) (1997) 273.
118. L. Chai, A. Navrotsky, R. J. Reeder, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **59** (1995) 939.
119. E. Busenberg, N.L. Plummer, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53** (1989) 1189.
120. W.D. Bischoff, F.T. Mackenzie, F.C. Bishop, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51** (1987) 1413.
121. M. A. Bertram, F. T. Mackenzie, F. C. Bishop, W. D. Bischof, *Am. Mineral.*, **76** (1991) 1889.
122. J. S. Tribble, R. S. Arvidson, M. Lane III, F. T. Mackenzie, *Sedimentary Geology*, **95** (1995) 11.
123. J. Warren, *Earth–Science Reviews.*, **52** (1–3) (2000) 1.
124. R. Otsuka, *Thermochimica Acta*, **100** (1986) 69.
125. P. Engler, M.W. Santana, M.L. Mittleman, D. Balazs, *The Rigaku J.*, **5** (2) (1988) 3.
126. G. Chen, D. Tao, *Int. J. Mineral. Process.*, **74** (2004) 343.

127. W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, John Wiley and Sons, New York 1981.
128. P. M. May, K. Murray, http://jess.murdoch.edu.au/jess/jess_home.htm 2001.
129. J. Y. Gal, J. C. Bollinger, H. Tolosa, N. Gauche, *Talanta*, **43** (1996) 1497.
130. K. M. Udert, T. A. Larsen, W. Gujer, *Water Res.*, **37** (2003) 2667.
131. D. K. Nordstrom, L. N. Plummer, D. Langmuir, E. May, H.M. Jones, D. L. Parkhurst, (1990), Revised chemical equilibrium data for major water mineral reactions and their limitations; in: Melchior D.C., Basset R.L. (eds), *Chemical Modelling of Aqueous Systems*, ACS Ser. 416, American Chemical Society, Washington DC (Chap. 31)
132. L. A. Hardie, *J. Sediment. Petrol.*, **57** (1987) 166.
133. K. J. Hsu, *Elsevier Dev. Sediment*, **9b** (1967) 169.
134. L. A. Sherman, P. Barak, *Soil Science Society of America J.*, **64** (2000) 1959.
135. Seidell and Linke, 1965 w: I. Stratful, M. D. Scrimshaw and J. N. Lester, *Wat. Res.* (ponizej)
136. I. Stratful, M. D. Scrimshaw and J. N. Lester, *Wat. Res.*, **35** (17) (2001) 4191.
137. E. Garcia, P. Alfonso, E. Tauler, S. Gali, *Cement and Concrete Research*, **33** (2003) 1449.
138. L. Chou, R. Garrels, R. Wollast, *Chem. Geol.*, **78** (1989) 269.
139. E. Busenberg, L. N. Plummer, *Am. J. Sci.*, **282** (1982) 45.

11. SPIS DOROBKU NAUKOWEGO

PUBLIKACJE

1. T. Michałowski, M. Rymanowski, M. Toporek, *Zastosowanie miareczkowania pH-statycznego do oznaczania cyjanków zmodyfikowaną metodą Liebiga–Denigésa*, Czasopismo Techniczne PK, **1-Ch/2004** (2004) 84
2. T. Michałowski, M. Nizińska-Pstrusińska, M. Toporek, M. Rymanowski, *Kalibracja metod analitycznych. Unifikacja nieliniowych algorytmów dla krzywej kalibracyjnej i metody dodatku wzorca*, Czasopismo Techniczne PK, **1-Ch/2004** (2004) 71
3. T. Michałowski, M. Toporek, K. Kokurewicz, *Zastosowanie filtru Kalmana w spektrofotometrycznej metodzie oznaczania magnezu zmodyfikowaną metoda Gao*, Czasopismo Techniczne PK, **1-Ch/2004** (2004) 97
4. T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, *Overview on the Gran and Other Linearisation Methods Applied in Titrimetric Analyses*, Talanta, **65** (2005) 1241
5. T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, *pH-static Titration – A Quasistatic Approach*, J. Chem. Educ., **84** (2007) 142
6. T. Michałowski, M. Borzecka, M. Toporek, P. Maciukiewicz, A. Pietrzyk, *Quasistatic Processes in Non-Equilibrium Two-Phase System with Ternary Salts: II. Dolomite + Aqueous Media*, Chem. Anal. (Warsaw), **54** (2009) 1203
7. T. Michałowski, A.G. Asuero, M. Ponikvar-Svet, M. Toporek, A. Pietrzyk, M. Rymanowski, *Principles of computer programming applied to simulated pH-static titration of cyanide according to a modified Liebig-Denigés method*, J Solution Chem, **41**(7) (2012) 1224

WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE

1. XLVI Zjazd PTCh i SITPCh, Lublin, 15-18 września 2003, T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, Applicability of pH-stat method in titrimetric analysis, S6–P95
2. II Konferencja "Chemometria metody i zastosowania", Zakopane, 16 – 19 października 2003, T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, pH-stat technique and its analytical extensions, P59
3. II Konferencja "Chemometria metody i zastosowania", Zakopane, 16 – 19 października 2003, T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, Comparative study of some linearisation methods, P62
4. II Konferencja "Chemometria metody i zastosowania", Zakopane, 16 – 19 października 2003 r.; T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, The convergence of functions for

calibration curve and standard addition methods within uniformity approach applied to some non-linear three-parametric functions, P63

5. XLVII Zjazd PTCh i SITPCh Wrocław, 12 – 17 września 2004, M. Toporek, M. Rymanowski, T. Michałowski, Rozwinięcie metod miareczkowania pH-statycznego na jedno- i wieloskładnikowe układy analityczne o dowolnym stopniu złożoności, S4–K10
6. XLVII Zjazd PTCh i SITPCh Wrocław, 12 – 17 września 2004, M. Toporek, M. Rymanowski, T. Michałowski, Prezentacja programu komputerowego do symulacji analizy metodą miareczkowania pH-statycznego, S4–K12
7. European Variety in Chemistry Education, Kraków, 5 – 7 lipca 2005 r.; T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, M. Rymanowski, poster pt. "Generalised Equivalence mass (GEM) concept and its key role i quantitative interferences"
8. European Variety in Chemistry Education, Kraków, 5 – 7 lipca 2005 r.; T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, M. Rymanowski, poster pt. "The solubility calculations: a stricture of the approach based on chemical reaction notation"
9. European Variety in Chemistry Education, Kraków, 5 – 7 lipca 2005 r.; M. Toporek, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, T. Michałowski, poster pt. "Simulation of the pH-static titration"
10. European Variety in Chemistry Education, Kraków, 5 – 7 lipca 2005 r.; T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, "Interrelation between material balances related to electrolytic systems (aqueous solutions)"
11. European Variety in Chemistry Education, Kraków, 5 – 7 lipca 2005 r.; T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, poster pt. "The generalised buffer capacity (GBC) concept referred to all kinds of equilibria joined in electrolytic systems"
12. European Variety in Chemistry Education, Kraków, 5 – 7 lipca 2005 r.; T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, poster pt. "Simulating the analytical procedure as a valuable tool for a priori optimisation of analytical prescription"
13. VII Polska Konferencja Chemii Analitycznej – Analityka w rozwoju cywilizacji, Toruń 2 – 8 lipca 2005, T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, Comparative study of accuracy and precision of Gran I and Gran II methods referred to redox systems, P–11,1–BP
14. VII Polska Konferencja Chemii Analitycznej – Analityka w rozwoju cywilizacji, Toruń 2 – 8 lipca 2005, T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, Analytical possibilities of pH-static titration, P–15, 1–BP
15. VII Polska Konferencja Chemii Analitycznej – Analityka w rozwoju cywilizacji, Toruń 2 – 8 lipca 2005, T. Michałowski, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, Optimisation a priori of analytical prescriptions, P–12,1–BP
16. VII Polska Konferencja Chemii Analitycznej – Analityka w rozwoju cywilizacji, Toruń 2 – 8 lipca 2005, T. Michałowski, M. Rymanowski, M. Toporek, A. Pietrzyk, The generalised buffer capacity (GBC) concept, P–13,1–BP

17. VII Polska Konferencja Chemii Analitycznej – Analityka w rozwoju cywilizacji, Toruń 2 – 8 lipca 2005, T. Michałowski, M. Toporek, M. Borzęcka, A. Pietrzyk, M. Rymanowski, Thermodynamic study of magnesite, calcite and dolomite dissolution, P-14,1-BP
18. Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC&CA-05), Kijów 11 – 18 września 2005 r.; T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, M. Rymanowski, komunikat pt. "Computer simulation of dynamic process in complex electrolytic media"
19. Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC&CA-05), Kijów 11 – 18 września 2005 r.; T. Michałowski, M. Rymanowski, M. Toporek, A. Pietrzyk, komunikat pt. "Advantages and shortcomings of pH-static titration methods"
20. XLVIII Zjazd PTCh i SITPCh, Poznań 18–22 września 2005 r.; T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, M. Rymanowski, "Thermodynamic description of the systems with $MgNH_4PO_4$ in aqueous media"
21. XLVIII Zjazd PTCh i SITPCh, Poznań 18–22 września 2005 r.; T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, A. Pietrzyk, "On the rules of conservation in electrolytic systems and their analytical implications"
22. XLVIII Zjazd PTCh i SITPCh, Poznań 18-22 września 2005 r.; T. Michałowski, M. Rymanowski, M. Toporek, A. Pietrzyk, "Possibilities and limitations of Gran I and Gran II methods in redox systems"
23. T. Michałowski, A. Pietrzyk, M. Toporek, Thermodynamic processes in the system strvite + aqueous solution of CO_2 . 10(4) S:68-68
<http://www.ptmag.pl/pl/32077/0/Medyczne.html>
24. T. Michałowski, M. Toporek, M. Borzęcka, A. Pietrzyk, Dissolution of dolomite in aqueous solutions of carbon dioxide. 69-69. <http://www.ptmag.pl/pl/32077/0/Medyczne.html>

12. ZAŁĄCZNIK

Program komputerowy symulujący miareczkowanie pH-statyczne zmodyfikowaną metodą Liebiga-Deniges w Fortranie.

```
c PROGRAM FOR LIEBIG-DENIGES METHOD
c SIMULATED TITRATION

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,L,N,O-Z)
DOUBLE PRECISION I
Integer N
PARAMETER (Nmax=40)
c D = TITRAND, AD = ADJUSTING SOLUTION (D+AD SOLUTION WITH PH=PH0
c IS THUS FORMED)
c VAD-volume of ADjusting solution (AD): NaOH/H2SO4, CAD-conc. of AD,
c DVAD-step (volume increment) for AD, VADmax-upper volume assumed for AD,
c CP-conc. of PT, VP-total volume of PT added (sum of PT portions),
c CA- conc. of AT, VA-total volume of AT added, DDVA-step for AT,
c s-distinguishes between calculation of starting pH for D (s=1),
c adjusting with AD for pH0 (s=2) and pH-static (s=3) titration
c o-distinguishes between adjusting (AD) with NaOH (o=1), H2SO4 (o=2)
c or none (o=3) titrations
c p-refers to AgI precipitate: p=1 (for pr1=0) or p=2 (for pr1>0)
c g-rejects all intermediate points on deltaph vs. VP+VA plots
c and saves only vertices of the triangles
common YY(Nmax),VADmin,DVAD,VADmax,CAD,VAD,CP,VP,DVP,CA,VA,DDVA,VD
common CKI,CKCN,CDEA,N,s,o,p,g
c IX=log[X], X=CN, DEA, SO4, I, AgCN2, pr1
common ICN,IDEA,pH,ISO4,II,lAgCN2,lpr1,pH0,J,y1,y2,y3,y4
CHARACTER NAME*30
EXTERNAL FCN

c*****CONCENTRATIONS OF STARTING SOLUTIONS AND VOLUMES ADDED*****
KCN=0.002d0
CKI=0.002d0
CDEA=0.002d0
VD=50.0d0

CAD=0.1d0
DVAD=0.001d0
VADmin=DVAD
VADmax=3.0d0

CP=0.01d0
DVP=0.5d0
CA=0.01d0
DDVA=0.001d0
c*****THE END OF SEGMENT*****

c*****STARTING VALUES FOR FUNDAMENTAL VARIABLES*****
ICN=-2.7d0
IDEA=-2.7d0
pH=10.4d0
ISO4=-2.41504d0
II=-2.7d0
lAgCN2=-4.2d0
lpr1=-4.5d0
```


c*****THE END OF SEGMENT*****

c PH0 ADJUSTING OF D WITH AD SOLUTION

```
WRITE(*,*) 'OPTION OF ACTIVITIES: '  
WRITE(*,*) '1-CALCULATION OF STARTING pH'  
WRITE(*,*) '2-CLASSICAL TITRATION FOR pH0 ADJUSTING'  
WRITE(*,*) '3-pH-STATIC TITRATION'
```

c (i.e. s=1 refers to CALCULATION OF STARTING pH, etc.)

```
READ(*,*)s  
IF ((s.NE.1).AND.(s.NE.2).AND.(s.NE.3)) THEN  
WRITE(*,*) 'INCORRECT WRITTING'  
GO TO 40  
END IF
```

c*****FIRST LOOP - BEGINING pH*****

```
IF (s.EQ.1) THEN
```

```
WRITE(*,*) 'DEFINE THE SCORE FILE NAME, e.g. file1.txt'  
READ(*, '(a30)') NAME  
DO 1 J=1,30  
IF ((NAME(J:J).EQ.' ').OR.(NAME(J:J).EQ.' ')) THEN  
JDOT=J-1  
GO TO 2  
END IF
```

1 CONTINUE

2 CONTINUE

```
CALL DAT  
open(unit=7,file=NAME(1:JDOT)//'.txt',status='UNKNOWN')  
WRITE(7,3)  
3 FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)  
WRITE(7,4)  
4 FORMAT(5X,'VD',6X,'SS',10X,'pH',7X,  
#logHCN',6X,'logCN',6X,'logI',6X,'logHDEA',4X,'logDEA')
```

```
VAD=0.0d0
```

```
VP=0.0d0
```

```
VA=0.0d0
```

```
open(unit=5,file='marcin.dat',status='OLD')
```

```
open(unit=6,file=NAME(1:JDOT)//'.out',status='UNKNOWN')
```

```
call MINUIT(FCN,0)
```

```
close (5)
```

```
close (6)
```

```
close (7)
```

c*****THE END OF BEGINING pH LOOP*****

```
ELSE IF (s.EQ.2) then
```

c*****SECOND LOOP - ADJUSTING TITRATION*****

c OPTION FOR TITRATION WITH AD (stage s=2)

```
WRITE(*,*) 'DEFINE THE SCORE FILE NAME, e.g. file2.txt'
```

```
READ(*, '(a30)') NAME
```

```
DO 5 J=1,30
```

```
IF ((NAME(J:J).EQ.' ').OR.(NAME(J:J).EQ.' ')) THEN
```

```
JDOT=J-1
```

```

        GO TO 6
        END IF
5    CONTINUE
6    CONTINUE
    WRITE(*,*) 'CHOICE BETWEEN: NaOH-1,H2SO4-2'
    READ(*,*)o
c    (o=1 refers to NaOH, o=2 refers to H2SO4)
    IF ((o.NE.1).AND.(o.NE.2)) THEN
        WRITE(*,*)'INCORRECT WRITTING'
        GO TO 40
    END IF

    CALL DAT
    open(unit=7,file=NAME(1:JDOT)//'.txt',status='UNKNOWN')

    IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.1)) THEN
        WRITE(7,7)
7    FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
        WRITE(7,8)
8    FORMAT(5X,'VAD',7X,'SS',10X,'pH',7X,'logHCN',6X,'logCN',
#6X,'logI',6X,'logHDEA',4X,'logDEA')
        ELSE IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)) THEN
            WRITE(7,9)
9    FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
            WRITE(7,10)
10   FORMAT(5X,'VAD',7X,'SS',10X,'pH',7X,'logHCN',6X,'logCN',
#5X,'logI',6X,'logHDEA',4X,'logDEA',5X,'logHSO4',5X,'logSO4')
            END IF
            VAD=VADmin
11   IF (VAD.LT.(VADmax+DVAD)) THEN
                open(unit=5,file='marcin.dat',status='OLD')
                open(unit=6,file=NAME(1:JDOT)//'.out',status='UNKNOWN')
                call MINUIT(FCN,0)
                close (5)
                close (6)
                VAD=VAD+DVAD
                CALL DAT
                go to 11
            END IF
            close (7)

c*****THE END OF ADJUSTING TITRATION LOOP*****
    ELSE IF (s.EQ.3) THEN

c*****THIRD LOOP - PH-STATIC TITRATION*****

        WRITE(*,*) 'DEFINE THE SCORE FILE NAME'
        READ(*,(a30)) NAME
        DO 12 J=1,30
            IF ((NAME(J:J).EQ.' ').OR.(NAME(J:J).EQ.' ')) THEN
                JDOT=J-1
                GO TO 13
            END IF
12    CONTINUE
13    CONTINUE

        WRITE(*,*)'SOLUTION ADDED FOR pH0 ADJUSING? NaOH-1,H2SO4-2,'
        WRITE(*,*)'none-3'
        READ(*,*)o

```

```

IF ((o.NE.1).AND.(o.NE.2).AND.(o.NE.3)) THEN
WRITE(*,*)'INCORRECT WRITTING'
GO TO 40
END IF

```

```

IF (.NOT.((s.EQ.3).AND.(o.EQ.3))) THEN
WRITE(*,*)'VOLUME VAD OF NaOH/H2SO4 ADDED INTO TITRAND D'
WRITE(*,*)' FOR ADJUSTING pH0'
READ(*,*)VAD
WRITE(*,*)'GIVE THE CONCENTRATION OF NaOH/H2SO4 ADDED'
WRITE(*,*)'FOR pH0 ADJUSTING'
READ(*,*)CAD
END IF

```

```

WRITE(*,*)'GIVE pH0'
READ(*,*)pH0

```

```

WRITE(*,*)'GIVE THE NUMBER OF ALL PORTIONS'
READ(*,*)N

```

```

open(unit=7,file=NAME(1:JDOT)//'1.txt',status='UNKNOWN')
open(unit=8,file=NAME(1:JDOT)//'2.txt',status='UNKNOWN')
open(unit=9,file=NAME(1:JDOT)//'3.txt',status='UNKNOWN')

```

```

open(unit=10,file=NAME(1:JDOT)//'1a.txt',status='UNKNOWN')
open(unit=11,file=NAME(1:JDOT)//'2a.txt',status='UNKNOWN')
open(unit=12,file=NAME(1:JDOT)//'3a.txt',status='UNKNOWN')

```

```

IF ((o.EQ.1).OR.(o.EQ.3)) THEN
WRITE(7,14)
14  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(7,15)
15  FORMAT('nb steps',4X,'VP',8X,'VA',8X,'SS',10X,'pH',7X,
#'logI',6X,'logpr1',5X,'logCN',6X,'logDEA',4X,'logAgCN2',7X,
#'y1',9X,'y2',9X,'y3')

WRITE(10,16)
16  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(10,17)
17  FORMAT('nb steps',4X,'VP',8X,'VA',8X,'SS',10X,'pH',7X,
#'logI',6X,'logpr1',5X,'logCN',6X,'logDEA',4X,'logAgCN2',7X,
#'y1',9X,'y2',9X,'y3')

WRITE(8,18)
18  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(8,19)
19  FORMAT(3X,'logAg',5X,'logAgOH',4X,'logAgOH2',3X,'logAgOH3',3X,
#'logAgDEA',2X,'logAgDEA2',4X,'logAgI',4X,'logAgI2',4X,'logAgI3',
#3X,'logAgI4')

WRITE(11,20)
20  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(11,21)
21  FORMAT(3X,'logAg',5X,'logAgOH',4X,'logAgOH2',3X,'logAgOH3',3X,
#'logAgDEA',2X,'logAgDEA2',4X,'logAgI',4X,'logAgI2',4X,'logAgI3',
#3X,'logAgI4')

WRITE(9,22)
22  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)

```

```

WRITE(9,23)
23  FORMAT(3X,'logHCN',5X,'logHDEA',3X,'logAgCN3',4X,'logAgCN4')

WRITE(12,24)
24  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(12,25)
25  FORMAT(3X,'logHCN',5X,'logHDEA',3X,'logAgCN3',4X,'logAgCN4')

else IF (o.EQ.2) THEN

WRITE(7,26)
26  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(7,27)
27  FORMAT('nb steps',2X,'VP',9X,'VA',8X,'SS',10X,'pH',8X,
#logI',6X,'logpr1',6X,'logCN',5X,'logDEA',4X,'logAgCN2',4X,
#logSO4',7X,'y1',9X,'y2',9X,'y3',9X,'y4')

WRITE(10,28)
28  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(10,29)
29  FORMAT('nb steps',2X,'VP',9X,'VA',8X,'SS',10X,'pH',8X,
#logI',6X,'logpr1',6X,'logCN',5X,'logDEA',4X,'logAgCN2',4X,
#logSO4',7X,'y1',9X,'y2',9X,'y3',9X,'y4')

WRITE(8,30)
30  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(8,31)
31  FORMAT(3X,'logAg',5X,'logAgOH',4X,'logAgOH2',3X,'logAgOH3',3X,
#logAgDEA',2X,'logAgDEA2',4X,'logAgI',4X,'logAgI2',4X,'logAgI3',
#3X,'logAgI4')

WRITE(11,32)
32  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(11,33)
33  FORMAT(3X,'logAg',5X,'logAgOH',4X,'logAgOH2',3X,'logAgOH3',3X,
#logAgDEA',2X,'logAgDEA2',4X,'logAgI',4X,'logAgI2',4X,'logAgI3',
#3X,'logAgI4')

WRITE(9,34)
34  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(9,35)
35  FORMAT(2X,'logAgSO4',2X,'logAgSO42',4X,'logHCN',5X,'logHDEA',3X,
#logHSO4',4X,'logAgCN3',3X,'logAgCN4')

WRITE(12,36)
36  FORMAT(10X,'RESULTS OF OPTIMIZATION',/)
WRITE(12,37)
37  FORMAT(2X,'logAgSO4',2X,'logAgSO42',4X,'logHCN',5X,'logHDEA',3X,
#logHSO4',4X,'logAgCN3',3X,'logAgCN4')

END IF

p=1
VA=0.0d0

DO 39 J=1,N
g=0
VP=DBLE(J)*DVP

call DAT

```

```

open(unit=6,file=NAME(1:JDOT)//'.out',status='UNKNOWN')
open(unit=5,file='marcin.dat',status='OLD')
call MINUIT(FCN,0)
close (6)
close (5)

      if (y1.GT.0.0d0) then
        p=2
        call DAT
        open(unit=6,file=NAME(1:JDOT)//'.out',status='UNKNOWN')
        open(unit=5,file='marcin.dat',status='OLD')
        call MINUIT(FCN,0)
        close (6)
        close (5)
      END IF

38  IF (pH.LE.pH0) THEN
      g=1
      VA=VA+DDVA

      call DAT
      open(unit=6,file=NAME(1:JDOT)//'.out',status='UNKNOWN')
      open(unit=5,file='marcin.dat',status='OLD')
      call MINUIT(FCN,0)
      close (6)
      close (5)

      if (y1.GT.0.0d0) then
        p=2
        call DAT
        open(unit=6,file=NAME(1:JDOT)//'.out',status='UNKNOWN')
        open(unit=5,file='marcin.dat',status='OLD')
        call MINUIT(FCN,0)
        close (6)
        close (5)
      END IF

      GO TO 38
    END IF

39  CONTINUE
      close (7)
      close (8)
      close (9)

      close (10)
      close (11)
      close (12)

    END IF
c*****THE END OF PH - STATIC TITRATION LOOP*****

40  STOP
    END

subroutine FCN (NPAR,GIN,FVAL,X,IFLAG)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,L,N,O-Z)
DOUBLE PRECISION I
Integer N
PARAMETER (Nmax=40)

```

common YY(Nmax),VADmin,DVAD,VADmax,CAD,VAD,CP,VP,DVP,CA,VA,DDVA,VD
 common CKI,CKCN,CDEA,N,s,o,p,g
 common ICN,IDEA,pH,ISO4,IL,lAgCN2,lpr1,pH0,J,y1,y2,y3,y4
 DIMENSION X(*),GIN(*)

CN=10.0d0**(X(1))
 DEA=10.0d0**(X(2))
 pH=X(3)
 IF (((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)).OR.((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2))) THEN
 SO4=10.0d0**(X(4))
 END IF
 IF (s.EQ.3) THEN
 I=10.0d0**(X(5))
 END IF
 IF ((s.EQ.3).AND.(p.EQ.1)) THEN
 AgCN2=10.0d0**(X(6))
 ELSE IF ((s.EQ.3).AND.(p.EQ.2)) THEN
 c TWO-PHASE SYSTEM WITH AgI PRECIPITATE
 c pr1 = concentration of AgI precipitate
 pr1=10.0d0**(X(6))
 END IF

c IONIC PRODUCT FOR WATER
 Kw=1.0d-14
 H=10.0d0**(-pH)
 OH=Kw/H

IF (s.EQ.1) THEN
 W=VD
 ELSE IF (s.EQ.2) THEN
 W=VD+VAD
 ELSE IF (((s.EQ.3).AND.(o.EQ.1)).OR.((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2))) THEN
 W=VD+VAD+VP+VA
 ELSE IF ((s.EQ.3).AND.(o.EQ.3)) THEN
 W=VD+VP+VA
 END IF

IF ((s.EQ.1).OR.(s.EQ.2)) THEN
 K=(CKCN*VD+CKI*VD)/W
 I=(CKI*VD)/W
 ELSE IF (s.EQ.3) THEN
 K=(CKCN*VD+CKI*VD)/W
 NO3=(CP*VP)/W
 END IF

c CONCENTRATION OF SODIUM IONS
 IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.1)) THEN
 Na=CAD*VAD/W
 ELSE IF ((s.EQ.1).OR.((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2))) THEN
 Na=0.0d0
 ELSE IF ((s.EQ.3).AND.(o.EQ.1)) THEN
 c (a) for the system with NaOH as AD
 Na=(CA*VA+CAD*VAD)/W
 ELSE IF (((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2)).OR.((s.EQ.3).AND.(o.EQ.3))) THEN
 c (b) for the system with H2SO4 as AD or with none
 Na=(CA*VA)/W
 END IF

```

HCN=(10.d0**9.2d0)*H*CN
HDEA=(10.0d0**8.95d0)*H*DEA

IF (((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)).OR.((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2))) THEN
HSO4=(10.0d0**1.8d0)*H*SO4
END IF

IF ((s.EQ.3).AND.(p.EQ.1)) THEN
Ag=AgCN2/((10.0d0**21.1d0)*CN**2.0d0)
ELSE IF ((s.EQ.3).AND.(p.EQ.2)) THEN
c ... in presence of AgI
Ag=10.0d0**(-16.08d0)/I
AgCN2=(10.0d0**21.1d0)*Ag*(CN**2.0d0)
END IF
IF (s.EQ.3) THEN
AgOH=(10.0d0**2.3d0)*Ag*OH
AgOH2=(10.0d0**3.6d0)*Ag*(OH**2.0d0)
AgOH3=(10.0d0**4.8d0)*Ag*(OH**3.0d0)
AgCN3=(10.0d0**21.9d0)*Ag*(CN**3.0d0)
AgCN4=(10.0d0**20.7d0)*Ag*(CN**4.0d0)
AgI=(10.0d0**6.58d0)*Ag*I
AgI2=(10.0d0**11.74d0)*Ag*(I**2.0d0)
AgI3=(10.0d0**13.68d0)*Ag*(I**3.0d0)
AgI4=(10.0d0**14.0d0)*Ag*(I**4.0d0)
AgDEA=(10.0d0**3.48d0)*Ag*DEA
AgDEA2=(10.0d0**5.60d0)*Ag*(DEA**2.0d0)
HDEA=(10.0d0**8.95d0)*H*DEA
END IF

IF ((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2)) THEN
AgSO4=(10.0d0**0.23d0)*Ag*SO4
AgSO42=(10.0d0**0.28d0)*Ag*(SO4**2.0d0)
END IF

IF ((s.EQ.1).OR.(s.EQ.2)) THEN
c Concentration balances for cyanide and DEA on the stage of AD addition
F1=CN+HCN-CKCN*VD/W
F2=DEA+HDEA-(CDEA*VD)/W
ELSE IF (s.EQ.3) THEN
c Concentration balances for cyanide and DEA on the stage
c of PT and AT addition
F1=CN+HCN+2.0d0*AgCN2+3.0d0*AgCN3+4.0d0*AgCN4
#-(CKCN*VD)/W
F2=DEA+HDEA+AgDEA+2.0d0*AgDEA2-(CDEA*VD)/W
END IF

c CHARGE BALANCE
IF (s.EQ.1) THEN
F3=-CN+H-OH+K-I+HDEA
ELSE IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.1)) THEN
c Charge balance with NaOH as AD
F3=-CN+H-OH+K-I+Na+HDEA
ELSE IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)) THEN
c Charge balance with H2SO4 as AD
F3=-CN+H-OH+K-I+HDEA-HSO4-2.0d0*SO4
ELSE IF (((s.EQ.3).AND.(o.EQ.1)).OR.((s.EQ.3).AND.(o.EQ.3))) THEN
c Charge balance on the stage of PT and AT addition and NaOH as AD
F3=Ag-AgOH2-2.0d0*AgOH3-AgCN2-2.0d0*AgCN3
#-3.0d0*AgCN4-CN+H-OH+K-AgI2-2.0d0*AgI3-3.0d0*AgI4

```

```

#+AgDEA+AgDEA2-I+HDEA+Na-NO3
ELSE IF ((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2)) THEN
c Charge balance on the stage of PT and AT addition and H2SO4 as AD
F3=Ag-AgOH2-2.0d0*AgOH3-AgCN2-2.0d0*AgCN3
#-3.0d0*AgCN4-CN+H-OH+K-AgI2-2.0d0*AgI3-3.0d0*AgI4
#+AgDEA+AgDEA2-I+HDEA+Na-NO3-HSO4-2.0d0*SO4-AgSO4
#-3.0d0*AgSO42
END IF

c Concentration balance for SO4 on the stage of AD addition (H2SO4 as AD)
IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)) THEN
F4=SO4+HSO4-(CAD*VAD)/W
ELSE IF ((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2)) THEN
c Concentration balance for SO4 on the stage of PT and AT addition
c (H2SO4 as AD)
F4=SO4+HSO4+AgSO4+2.0d0*AgSO42-(CAD*VAD)/W
END IF

IF (s.EQ.3) THEN
c Concentration balance for Ag in homogenous system (y1<1 for AgI)...
c ...in presence of NaOH as AD
F5=Ag+AgOH+AgOH2+AgOH3+AgCN2+AgCN3+AgCN4
#+AgI+AgI2+AgI3+AgI4+AgDEA+AgDEA2-(CP*VP)/W
END IF
IF ((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2)) THEN
c ... or in presence of H2SO4
F5=F5+AgSO4+AgSO42
END IF
IF ((s.EQ.3).AND.(p.EQ.2)) THEN
c ... or in presence of AgI as pr1
F5=F5+pr1
END IF

c Concentration balance for iodide...
c ...in homogenous system (IP1 < Kso1)
IF (s.EQ.3) THEN
F6=I+AgI+2.0d0*AgI2+3.0d0*AgI3+4.0d0*AgI4
#-(CKI*VD)/W
END IF
c ... or in presence of AgI as pr1
IF ((s.EQ.3).AND.(p.EQ.2)) THEN
F6=F6+pr1
END IF

c Sum of squares (SS)
IF (s.EQ.1) THEN
SS=F1**2.0d0+F2**2.0d0+F3**2.0d0
ELSE IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.1)) THEN
SS=F1**2.d0+F2**2.d0+F3**2.0d0
ELSE IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)) THEN
SS=F1**2.d0+F2**2.d0+F3**2.0d0+F4**2.0d0
ELSE IF (((s.EQ.3).AND.(o.EQ.1)).OR((s.EQ.3).AND.(o.EQ.3))) THEN
SS=F1**2.d0+F2**2.d0+F3**2.0d0+F5**2.0d0+F6**2.0d0
ELSE IF ((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2)) THEN
SS=F1**2.d0+F2**2.d0+F3**2.0d0+F4**2.0d0+F5**2.0d0+F6**2.0d0
END IF

IF (IFLAG.GT.3) GOTO 69

```



```

IF (IFLAG.eq.3) THEN

ICN=Dlog10(CN)
IHCN=Dlog10(HCN)
II=Dlog10(I)
IDEA=Dlog10(DEA)
IHDEA=Dlog10(HDEA)

IF (((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)).OR.((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2))) THEN
IHSO4=Dlog10(HSO4)
ISO4=Dlog10(SO4)
END IF

IF (s.EQ.3) THEN

pKsoAgCN=15.8d0
pKsoAgI=16.08d0
pKsoAgOH=7.84d0
pKsoAg2SO4=4.83d0

IIP1=Dlog10(Ag*I)
y1=IIP1+pKsoAgI
IIP2=Dlog10(Ag*CN)
y2=IIP2+pKsoAgCN
IIP3=Dlog10(Ag*OH)
y3=IIP3+pKsoAgOH
  IF (o.EQ.2) THEN
    IIP4=Dlog10((Ag**2.0d0)*SO4)
    y4=IIP4+pKsoAg2SO4
  END IF

IAgCN2=Dlog10(AgCN2)
IAg=Dlog10(Ag)
II=Dlog10(I)
IAgOH=Dlog10(AgOH)
IAgOH2=Dlog10(AgOH2)
IAgOH3=Dlog10(AgOH3)
IAgCN3=Dlog10(AgCN3)
IAgCN4=Dlog10(AgCN4)
IAgI=Dlog10(AgI)
IAgI2=Dlog10(AgI2)
IAgI3=Dlog10(AgI3)
IAgI4=Dlog10(AgI4)
IAgDEA=Dlog10(AgDEA)
IAgDEA2=Dlog10(AgDEA2)
END IF

IF((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2)) THEN
IAgSO4=Dlog10(AgSO4)
IAgSO42=Dlog10(AgSO42)
END IF

IF((s.EQ.3).AND.(p.EQ.2)) THEN
Ipr1=Dlog10(pr1)
END IF

c*****OUTPUT THE DATA FROM BEGINING pH DETERMINATION*****
IF (s.EQ.1) THEN
WRITE(7,41)VD,SS,pH,IHCN,ICN,II,IHDEA,IDEA
41  FORMAT(F10.5,2X,E10.3,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,

```

```

#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)
c*****THE END OF SEGMENTS*****

c*****OUTPUT THE DATA FROM CLASSICAL TITRATION*****

ELSE IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.1)) THEN
WRITE(7,42)VAD,SS,pH,IHCN,ICN,II,IHDEA,IDEA
42 FORMAT(F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5
#,1X,F10.5,1X,F10.5)

ELSE IF ((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)) THEN
WRITE(7,43)VAD,SS,pH,IHCN,ICN,II,IHDEA,IDEA,IHSO4,ISO4
43 FORMAT(F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5
#,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

c*****THE END OF SEGMENTS*****

c*****OUTPUT THE DATA FROM PH - STATIC TITRATION*****
ELSE IF (s.EQ.3) THEN

IF ((o.EQ.1).OR.(o.EQ.3)) THEN

IF ((p.EQ.1).AND.(y1.LT.0)) THEN

WRITE(7,44)J,VP,VA,SS,pH,II,ICN,IDEA,IAgCN2,
#y1,y2,y3
44 FORMAT(I3,2X,F10.5,1X,F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,
#1X,F10.5,5X,'none',3X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(8,45)IAg,IAgOH,IAgOH2,IAgOH3,IAgDEA,IAgDEA2,
#IAgI,IAgI2,IAgI3,IAgI4
45 FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,
#1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(9,46)IHCN,IHDEA,IAgCN3,IAgCN4
46 FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

IF ((G.EQ.0).OR.(pH.GE.PH0)) THEN
WRITE(10,47)J,VP,VA,SS,pH,II,ICN,IDEA,IAgCN2,
#y1,y2,y3
47 FORMAT(I3,2X,F10.5,1X,F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,
#1X,F10.5,5X,'none',3X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(11,48)IAg,IAgOH,IAgOH2,IAgOH3,IAgDEA,IAgDEA2,
#IAgI,IAgI2,IAgI3,IAgI4
48 FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,
#1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(12,50)IHCN,IHDEA,IAgCN3,IAgCN4
50 FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

END IF

ELSE IF (p.EQ.2) THEN

WRITE(7,51)J,VP,VA,SS,pH,II,lpr1,ICN,IDEA,IAgCN2,y1

```

```

#y2,y3
51  FORMAT(I3,2X,F10.5,1X,F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5)

WRITE(8,52)lAg,lAgOH,lAgOH2,lAgOH3,lAgDEA,lAgDEA2,
#lAgI,lAgI2,lAgI3,lAgI4
52  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,
#1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(9,53)lHCN,lHDEA,lAgCN3,lAgCN4
53  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

IF ((g.EQ.0).OR.(pH.GE.pH0)) THEN
WRITE(10,54)J,VP,VA,SS,pH,IL,lpr1,lCN,lDEA,lAgCN2,
#y1,y2,y3
54  FORMAT(I3,2X,F10.5,1X,F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5)

WRITE(11,55)lAg,lAgOH,lAgOH2,lAgOH3,lAgDEA,lAgDEA2,
#lAgI,lAgI2,lAgI3,lAgI4
55  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,
#1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(12,56)lHCN,lHDEA,lAgCN3,lAgCN4
56  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

END IF

END IF

ELSE IF (o.EQ.2) THEN

IF ((p.EQ.1).AND.(y1.LT.0)) THEN

WRITE(7,57)J,VP,VA,SS,pH,IL,lCN,lDEA,lAgCN2,lSO4,y1,y2,
#y3,y4
57  FORMAT(I3,2X,F10.5,1X,F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,1X,F10.5,
#5X,'none',3X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(8,58)lAg,lAgOH,lAgOH2,lAgOH3,lAgDEA,lAgDEA2,
#lAgI,lAgI2,lAgI3,lAgI4
58  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(9,59)lAgSO4,lAgSO42,lHCN,lHDEA,lHSO4,lAgCN3,lAgCN4
59  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5
#,1X,F10.5)

IF ((g.EQ.0).OR.(pH.GE.pH0)) THEN
WRITE(10,60)J,VP,VA,SS,pH,IL,lCN,lDEA,lAgCN2,lSO4,y1,y2,
#y3,y4
60  FORMAT(I3,2X,F10.5,1X,F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,1X,F10.5,
#5X,'none',3X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(11,61)lAg,lAgOH,lAgOH2,lAgOH3,lAgDEA,lAgDEA2,

```

```

#lAgI,lAgI2,lAgI3,lAgI4
61  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(12,62)lAgSO4,lAgSO42,lHCN,lHDEA,lHSO4,lAgCN3,lAgCN4
62  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5
#,1X,F10.5)

END IF

ELSE IF (p.EQ.2) THEN

WRITE(7,63)J,VP,VA,SS,pH,II,lpr1,ICN,IDEA,lAgCN2,ISO4,y1,
#y2,y3,y4
63  FORMAT(I3,2X,F10.5,1X,F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5)

WRITE(8,64)lAg,lAgOH,lAgOH2,lAgOH3,lAgDEA,lAgDEA2,
#lAgI,lAgI2,lAgI3,lAgI4
64  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(9,65)lAgSO4,lAgSO42,lHCN,lHDEA,lHSO4,lAgCN3,lAgCN4
65  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5
#,1X,F10.5)

IF ((g.EQ.0).OR.(pH.GE.pH0)) THEN
WRITE(10,66)J,VP,VA,SS,pH,II,lpr1,ICN,IDEA,lAgCN2,ISO4,y1,y2,
#y3,y4
66  FORMAT(I3,2X,F10.5,1X,F10.5,1X,E10.3,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5)

WRITE(11,67)lAg,lAgOH,lAgOH2,lAgOH3,lAgDEA,lAgDEA2,
#lAgI,lAgI2,lAgI3,lAgI4
67  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,
#F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5)

WRITE(12,68)lAgSO4,lAgSO42,lHCN,lHDEA,lHSO4,lAgCN3,lAgCN4
68  FORMAT(F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5,1X,F10.5
#,1X,F10.5)

END IF

END IF

END IF

END IF

```

c*****THE END OF SEGMENTS*****

```

YY(1)=ICN
YY(2)=IDEA
YY(3)=pH

```

```

IF (((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)).OR.((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2))) THEN
YY(4)=ISO4

```

```

END IF

IF(s.EQ.3) THEN
YY(5)=II
END IF

IF((s.EQ.3).AND.(p.EQ.1)) THEN
YY(6)=-Dlog10(AgCN2)
ELSE IF ((s.EQ.2).AND.(p.EQ.2)) THEN
YY(6)=lpr1
END IF

END IF
c  end of third iflag
69  CONTINUE
FVAL=SS
RETURN
END

subroutine DAT (NPAR,GIN,FVAL,X,IFLAG)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,K,L,N,O-Z)
DOUBLE PRECISION I
Integer N
PARAMETER (Nmax=40)
common YY(Nmax),VADmin,DVAD,VADmax,CAD,VAD,CP,VP,DVP,CA,VA,DDVA,VD
common CKI,CKCN,CDEA,N,s,o,p,g
common ICN,IIDEA,pH,ISO4,II,IAgCN2,lpr1,pH0,J,y1,y2,y3,y4
CHARACTER NAME*30
open(unit=5,file='marcin.dat',status='UNKNOWN')
write (5,70)
70  FORMAT(10HPARAMETERS)
WRITE(5,71)ICN
71  FORMAT(8H1,'ICN',,D11.4,7H,0.01D0)
WRITE(5,72)IIDEA
72  FORMAT(9H2,'IIDEA',,D11.4,7H,0.01D0)
WRITE(5,73)pH
73  FORMAT(7H3,'pH',,D11.4,7H,0.01D0)
IF (((s.EQ.2).AND.(o.EQ.2)).OR.((s.EQ.3).AND.(o.EQ.2))) THEN
write(5,74)ISO4
74  FORMAT(9H4,'ISO4',,D11.4,7H,0.01D0)
END IF
IF(s.EQ.3) THEN
WRITE(5,75)II
75  FORMAT(7H5,'II',,D11.4,7H,0.01D0)
END IF
IF((s.EQ.3).AND.(p.EQ.1)) THEN
write(5,76)IAgCN2
76  FORMAT(11H6,'IAgCN2',,D11.4,7H,0.01D0)
ELSE IF ((s.EQ.3).AND.(p.EQ.2)) THEN
write(5,77)lpr1
77  FORMAT(9H6,'lpr1',,D11.4,7H,0.01D0)
END IF

WRITE(5,78)
78  FORMAT(/,15Hset strategy 2,)
WRITE(5,79)
79  FORMAT(17Hset err 0.1D-200,)
WRITE(5,80)
80  FORMAT(12Hmigrad 1000,)
WRITE(5,81)

```

```
81  FORMAT(13Hsimplex 1000,)  
    WRITE(5,82)  
82  FORMAT(7Hreturn,)  
    WRITE(5,83)  
83  FORMAT(4Hstop)  
    CLOSE (5)  
  
    RETURN  
    END
```