CALCULUL TERMODINAMIC AL SOLUBILITĂȚII ȘI pH-ului SOLUBILITĂȚII MINIME A OXIZILOR ȘI HIDROXIZILOR PUȚIN SOLUBILI

THERMODYNAMIC CALCULATION OF THE SOLUBILITY AND MINIMUM SOLUBILITY pH OF SLIGHTLY SOLUBLE OXIDES AND HYDROXIDES

Igor POVAR, ORCID: 0000-0003-2536-6706
Oxana SPÎNU, ORCID: 0000-0002-3166-1931
Boris PINTILIE, ORCID:
Institutul de Chimie al Universității de Stat din Moldova,
Chișinău, Republica Moldova

CZU: 544.35

e-mail: ipovar@yahoo.ca

The equation for calculating the minimum solubility pH (pH_{min}) of sparingly soluble hydroxides and oxides with different compositions and natures under the conditions of polynuclear hydrolysis of the metal ion has been deduced. The deduced equation includes a parameter that characterizes the degree of formation of polynuclear hydroxocomplexes. For solubility calculations, the hydrolysis constants available in the literature or the formation constants of hydroxocomplexes, as well as the characteristic solubility product values of freshly precipitated sediments and the ionic product of water (Kw), have been utilized.

Cuvinte-cheie:*funcția Bjerrum,solubilitate minimă, stabilitate termodinamică*

INTRODUCERE

Conținutul de ioni metalici din apa uzată tratată este determinat de solubilitatea fazei solide. Prin urmare, eficacitatea metodei de reactiv poate fi estimată prin compararea solubilității hidroxizilor de metale grele într-un mediu apos cu valorile concentrației maxime admisibile (CMA) ale ionilor metalici în rezervoarele de apă pentru diferite aplicații. De obicei, solubilitatea compușilor slab solubili este calculată din produsul de solubilitate. Totuși, așa cum a fost stabilit experimental, pentru a determina solubilitatea hidroxizilor metalici în soluții apoase, este necesar de a lua în considerare în mod cantitativ procesul de hidroliză, care crește semnificativ solubilitatea hidroxizilor.

În modelul termodinamic de echilibru elaborat este necesar de a identificaun șir de parametri de bază: (1) pH-ul inițial, (2) concentrația inițială a ionilor metalici, (3) produsul de solubilitate a hidroxidului metalic și (4) hidroxocomplecșii formați în rezultatul hidrolizei ionului metalic. Vom prezenta deducerea termodinamică succintă a ecuațiilor

pentru calculul pH-ului solubilității minime (pH_{min}) a hidroxizilor și oxizilor puțin solubili de compoziție și natură diferită în condițiile hidrolizei polinucleare a ionului metalic. În baza exemplului hidroxidului $Cu(OH)_{2(S)}$va fidemonstrată dependența considerabilă a pH_{min} de concentrația totală a ionului metalic în soluție.

PARTEA TEORETICĂ

Aici este prezentată o metodă termodinamică de calcul al pH_{min}al hidroxizilor și oxizilor puțin solubili, care permite evidența posibilității de hidroliză polinucleară a ionului metalic.Deducerea detaliată a ecuațiilor de calcul pe exemplul echilibrului hidroxidului puțin solubil $M(OH)_{n(S)}$cu soluția apoasă saturată a fost prezentată de unul de autori în lucrarea [1]:

$$M(OH)_{n(S)} + nH^+ = M^{n+} + nH_2O \tag{1}$$

Constanta termodinamică a reacției este egală cu

$$K_S^0 = \frac{a_{M^{n+}}}{a_{H^+}^n}, \tag{2}$$

unde $a_{M^{n+}}$ și a_{H^+} sunt activitățile speciilor respective.

În cazul formării hidroxocomplecșilor polinucleari în conformitate cu ecuația:

$$iM^{n+} + jH_2O = M_i(OH)_j^{ni-j} + nH^+, \qquad K_{ij} \tag{3}$$

unde K_{ij}reprezintă constanta reacției de hidroliză (3):

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

funcția $\alpha_M = f(pH, C_M)$ poate fi redată prin relația (sarcinile particulelor sunt omise):

$$\alpha_M = 1 + \sum_{i=1}\sum_{j=1} iK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j} = \frac{C_M}{[M]}, \tag{4}$$

Ținând cont de ultima expresie, vom formula definițiile a două funcții secundare de concentrație

$$f_{ij} = \frac{i[M_i(OH)_j]}{C_M} = \frac{iK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j}}{1 + \sum_{i=1}\sum_{j=1} iK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j}}, \tag{5}$$

$$\overline{m} = \frac{\sum_{i=1}\sum_{j=1} ijK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j}}{1 + \sum_{i=1}\sum_{j=1} iK_{ij}[M]^{i-1}[H]^{-j}} = \sum_{i=1}\sum_{j=1} jf_{ij} \tag{6}$$

Aici f_{ij} reprezintă fracția molară parțială a compusului complex $M_i(OH)_j$, iar $\overline{m}$ - funcția de formare.Autorii [2] au demonstrat că condiția solubilității minime a precipitatului $M(OH)_{n(S)}$ poate fi redată prin expresia:

$$\frac{\overline{m}}{\sum_{i=1}\sum_{j=0} if_{ij}} = \overline{m}\Phi = n\,. \qquad (7)$$

Aici funcția Φeste descrisă prin intermediul expresiei:

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

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

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

unde $K_S$este constanta de echilibru s-a obținut următoarea condiție de solubilitate minimă a precipitatului de oxid cu compoziția M_pO_q:

$$\overline{m}\Phi = \frac{2q}{p}$$

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru calculul funcțiilor termodinamice deduse au fost elaborate și utilizate programe de calcul computerizat al expresiilor termodinamice globale.

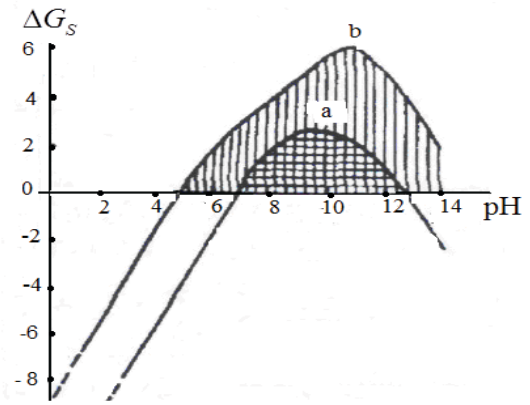


Fig. 1. Variația energiei Gibbs a reacției de formare-dizolvare a hidroxidului de cupru (II) în funcție de valoarea pH-ului pentru diferite concentrații ale ionului de cuprul, mol/L:***a***- $1\cdot10^{-5}$; ***b*** - $1\cdot10^{-1}$.

În Fig. 1 sunt prezentate rezultatele calculului funcției $\Delta G_S = f(pH)$ pentru sistemul $Cu(OH)_{2(S)}$ - *soluție apoasă* pentru diferite concentrații ale ionului de cupru în soluție. În

acest sistem se formează hidroxocomplecșii mononucleari $Cu(OH)_j^{2-j}$, dar și complexul polinuclear $Cu_2(OH)_2^{2+}$. Precipitatul $Cu(OH)_{2(S)}$ se formează în condițiile $\Delta G_S > 0$ (domeniile hașurate în Fig. 1).În Tabelul 1 sunt prezentate rezultatele calculului pH_{min}, Φși $\overline{m}$ pentru diferite concentrații ale cuprului în soluție. Cum putem observa, există o dependență considerabilă apH_{min} de C_M^0.

Tabelul 1

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

C_M^0, **mol/L**	pH_{min}	$\overline{m}$	**Φ**
1	11.315	2.717	0.736
1 x 10^{-1}	11.092	2.645	0.756
1 x 10^{-3}	10.605	2.448	0.817
1 x 10^{-5}	10.102	2.152	0.929
*	9.900	2.000	1.000

Pentru sistemul cercetat condiția (7) se formulează în modul următor:

$$\frac{\sum_{j=1} jf_{ij} + 2f_{22}}{1 + f_{22}} = 2. \tag{8}$$

Dacă vom descompune funcția $\overline{m}$ în termeni separați, care caracterizează formarea hidroxocomplecșilor mononucleari și polinucleari $\overline{m}_1$ și $\overline{m}_\pi$, respectiv:

$$\overline{m} = \overline{m}_1 + \overline{m}_\pi = \sum_{j=1} jf_{ij} + 2f_{22}, \tag{9}$$

atunci obținem relații neobișnuite:

$$\overline{m}_1 = n, \quad \Phi = \frac{\overline{m}_1}{\overline{m}_1 + \overline{m}_\pi} = \frac{\overline{m}_1}{\overline{m}}. \tag{10}$$

Pentru studiul efectului hidroxocomplecșilor asupra solubilității hidroxizilor metalelor grele, după calcularea solubilității minime folosind ecuațiile (5) s-a calculat fracția molară a fiecăruia dintre hidroxocomplecși ca contribuție în solubilitatea totală a unuia sau altui hidroxid de metal. Calculele arată că, la solubilitate minimă, contribuția principală la aceasta nu este realizată de cationii metalici, ci esențial de complecșii cu încărcarea zero, ai căror contribuție depășește de obicei 75%. Calculele au arătat că creșterea solubilității cu scăderea pH-ului se explică prin conținutul predominant al hidroxocomplecșilor neutri și încărcați pozitiv, iar odată cu creșterea pH-ului, are loc mărirea conținutului de hidroxocomplecși încărcați negativ, de tip anionic. În figurile 2-3 sunt prezentate curbele variației energiei Gibbs a procesului de formare-dizolvare a hidroxidului de metal în funcție de valoarea pH-ului pentru diferite valori ale concentrației totale a ionului metalic C_M^0. Se observă că scăderea C_M^0 conduce la îngustarea dome-

niilor de stabilitate a hidroxizilor metalici în stare solidă. De exemplu, precipitatul hidroxidui de plumb $Pb(OH)_{2(S)}$ la $C_M^0 = 1 \cdot 10^{-5}$mol/L în domeniul pH-ului studiat nu se formează.

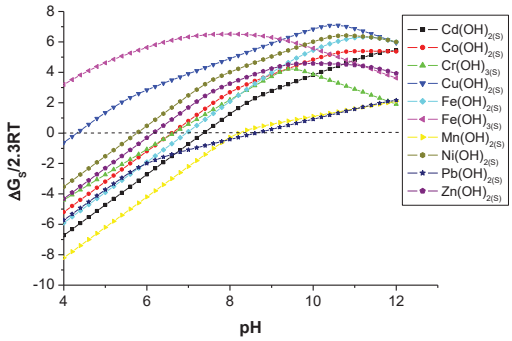


Fig. 2. Variația energiei Gibbs a reacției de formare-dizolvare a hidroxidului de metal în funcție de valoarea pH-ului la $C_M^0 = 1 \cdot 10^{-1}$ mol L^{-1}

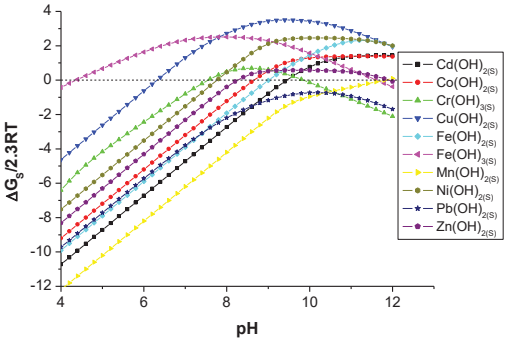


Fig. 3. Variația energiei Gibbs a reacției de formare-dizolvare a hidroxidului de metal în funcție de valoarea pH-ului la $C_M^0 = 1 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1}

Tabelul 2

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

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

În Tabelul 2 sunt listate valorile pH-ului solubilității minime a hidroxidului ionului metalic $M(OH)_{n(S)}$, reieșind din funcțiile calculate $\Delta G_S = f(pH)_{C_M^0}$. După cum se poate

observa, pentru o serie de metale aceste valori depind substanțial de concentrația totală a ionului metalic în soluție. Odată cu variația concentrațiilor totale ale ionului metalic se schimbă și intervalul de pH care corespunde formării hidroxidului $M(OH)_{n(S)}$.

CONCLUZII

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

Referințe:

1. POVAR, I. Thermodynamic calculation of the pH of the minimum solubility of poorly soluble oxides and hydroxides under conditions of polynuclear hydrolysis of a metal ion. În:*Ukrainian Chemistry Journal*. 1994. nr.60, p.371-376.
2. POVAR, I., PINTILIE, B., SPINU, O. *Aplicații practice la reacțiile în sisteme omogene și eterogene apoase (echilibre chimice complexe).* Chişinău: CEP USM, 2021. 280 p. ISBN 978-9975-158-99-2.

Lucrarea a fost elaborată în cadrul proiectului „ Studiul și gestionarea surselor de poluare pentru elaborarea recomandărilor de implementare a măsurilor de reducere a impactului negativ asupra mediului și sănătății populației”, Cifrul 20.80009.7007.20.