ANALIZA VARIAȚIILOR FUNCȚIILOR TERMODINAMICE ÎN SISTEME REALE DE TIP „SARE PRECIPITATĂ – SOLUȚIE APOASĂ”

ANALYSIS OF THERMODYNAMIC FUNCTION VARIATIONS IN REAL SYSTEMS OF THE “PRECIPITATED SALT – AQUEOUS SOLUTION” TYPE

CZU: 544.35 **https://doi.org/10.59295/spd2025e.96**

Igor POVAR
ORCID: 0000-0003-2536-6706
E-mail: ipovar@yahoo.ca
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova

Oxana SPÎNU
ORCID: 0000-0002-3166-1931
E-mail: oxana.spinu@sti.usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova

Summary. *An original method was employed to investigate complex chemical equilibria in systems containing solid phases of varying nature and arbitrary composition, in the context of multiple secondary reactions occurring between the solid phase ions and the components of the saturated aqueous solution. The analysis considered secondary processes such as ligand protonation, metal ion hydrolysis, and the formation of neutral, protonated, and hydroxocomplexes. To systematically account for all coupled secondary reactions, the concept of a generalized reaction equation was introduced. This approach enables a more comprehensive and accurate thermodynamic interpretation of heterogeneous systems involving slightly soluble salts. Particular emphasis was placed on the influence of pH on the variations of thermodynamic functions, due to the critical role of hydrogen ions in the speciation and transformation of chemical species in aqueous media. The method offers a robust framework for evaluating the total change in thermodynamic functions in real systems of the “precipitate – aqueous solution” type, under conditions where classical approximations fail to capture the complexity of the interactions involved.*

Keywords: *Chemical Thermodynamics, Enthalpy, Entropy, Gibbs Energy, Heat Capacity*

INTRODUCERE

În cadrul unui experiment practic este imposibil de a cuprinde toată diversitatea dependențelor dintre temperatură și compoziția inițială a unui sistem multicomponent. Posibilitatea de derulare a proceselor de precipitare-dizolvare și condițiile de echilibru se determină cu ajutorul metodelor termodinamicii chimice. În majoritatea cazurilor analiza termodinamică a echilibrelor complexe se realizează prin metoda minimizării energiei libere (variația energiei Gibbs) [1]. Deși în literatura de specialitate s-a publicat un

număr impunător de algoritme și programe computerizate pentru calculul prin metoda minimizării energiei libere, nici una dintre acestea nu asigură posibilitatea de studiere a echilibrelor în sisteme multicomponente, dar și de a lua în considerație prezența concomitentă a câtorva faze în sistemul în stare de echilibru [2,3]. Or, la rezolvarea multor probleme practice (calcule ale echilibrelor chimice în soluții apoase, procese de precipitare-dizolvare, sinteza substanțelor etc.) anume aceste sisteme prezintă un interes sporit.

Studiul cantitativ al procesului de precipitare-dizolvare a sărurilor are o importanță indiscutabilă atât teoretică, cât și practică. În cercetările precedente a fost dovedit, că echilibrele în sistemele de tip *„precipitatul sării – soluție apoasă”* nu pot fi redate printr-o singură ecuație, în care figurează doar cationul *M* și anionul *A* [4,5]. Formarea-dizolvarea precipitatului sării $MA_{(S)}$ constituie un proces complex, în care se produc și câteva reacții secundare, cum ar fi hidroliza cationului, protonarea anionului, formarea de complecși ai ionului metalic atât cu un agent de complexare, cât și cu anionul sării, formarea unor complecși protonați și micști etc. În continuare, vom examina influența reacțiilor secundare sus-menționate asupra variațiilor funcțiilor termodinamice, ca entropia, entalpia și capacitatea calorică.

PARTEA TEORETICĂ

Din diversitatea unor posibile transformări chimice în soluție a cationului *M* și anionului *A* ale unei sări puțin solubile de o compoziție simplă $MA_{(S)}$ (aici simbolul “*S*” denotă faza solidă) vom examina inițial hidroliza cationului și protonarea anionului în conformitate cu *schema A*:

$$MA_{(S)} = M + A, \qquad K_S^0, \Delta H_S^0, \Delta c_{p(S)}^0 \tag{1}$$

$$M + iH_2O = M(OH)_i + iH, \qquad K_i^0, \Delta H_i^0, \Delta c_{p(i)}^0 \tag{2}$$

$$A + jH = H_jA, \qquad K_j^0, \Delta H_j^0, \Delta c_{p(j)}^0 \tag{3}$$

Aici K_S^0, K_i^0, K_j^0 reprezintă constantele termodinamice de echilibru; $\Delta H_S^0, \Delta H_i^0, \Delta H_j^0$ - variațiile entalpiilor standard și $\Delta c_{p(S)}^0, \Delta c_{p(i)}^0, \Delta c_{p(j)}^0$ - variațiile capacităților calorice ale reacțiilor respective (aici și în continuare sarcinile speciilor pentru comoditate sunt omise):

$$K_S^0 = a_M a_A \quad (4) \qquad K_i^0 = \frac{a_{M(OH)_i} a_H^i}{a_M} \quad (5) \qquad K_j^0 = \frac{a_{H_jA}}{a_A a_H^j} \quad (6)$$

În continuare vom nota prin indicii *s, i* și *j* toate cantitățile (mărimile) care se referă la reacțiile (1)-(3). Variațiile celorlalte funcții termodinamice, în particular, ΔG^0 și ΔS^0 se calculează cu ajutorul unor relații bine cunoscute în termodinamică:

$$\Delta G_S^0 = -RTlnK_S^0 = \Delta H_S^0 - T\Delta S_S^0 \tag{7}$$

$$\Delta G_i^0 = -RTlnK_i^0 = \Delta H_i^0 - T\Delta S_i^0 \quad (8)$$

$$\Delta G_j^0 = -RTlnK_j^0 = \Delta H_j^0 - T\Delta S_j^0 \quad (9)$$

Indicele *"0"* pentru constantele de echilibru (4)-(6) indică faptul că aceste constante sunt termodinamice.

În condițiile reale, de regulă, ionul metalic și anionul sunt prezenți în soluția saturată sub forma câtorva hidroxocomplecși $M(OH)_i$ și specii protonate H_jA și, prin urmare, se impune descrierea procesului integral (1)-(3) printr-o singură ecuație. În acest scop, pentru evidența corectă a bilanțului de masă (**BM**) se admite că hidroxocomplecșii și speciile protonate se formează în urma reacției proporțional cu fracțiile molare parțiale. Ultimele se formulează în modul următor:

$$f_i = \frac{[M(OH)_i]}{C_M} = \frac{[M(OH)_i]}{\sum_{i=0}^{m} [M(OH)_i]} \quad (10) \qquad f_j = \frac{[H_jA]}{C_A}$$

$$= \frac{[H_iA]}{\sum_{j=0}^{n} [H_jA]} \quad (11)$$

În rezultat, ecuația generalizată a reacțiilor ia forma:

$$MA_{(S)} + \left(\sum_{j=1}^{n} jf_j - \sum_{i=1}^{m} if_i\right)H + \left(\sum_{i=1}^{m} if_i\right)H_2O = \sum_{i=0}^{m} f_iM(OH)_i + \sum_{j=0}^{n} f_jH_jA \quad (12)$$

Specificul acestei ecuații constă în faptul, că coeficienții stoechiometrici sunt cantități variabile în funcție de compoziția sistemului. Descrierea echilibrelor în sistemul „*precipitatul unei sări puțin solubile – soluție apoasă*" cu ajutorul ecuației generalizate de interacțiune are un șir de avantaje. În primul rând o astfel de abordare permite determinarea în formă explicită atât a contribuției anumitor specii chimice în procesul de echilibru, cât și contribuției anumitor ecuații chimice, care descriu echilibrul chimic complex. În al doilea rând, analiza termodinamică a ecuației generalizate (12) permite determinarea oricăror funcții termodinamice ale sistemului.

În mod frecvent în sistemul „*precipitatul sării puțin solubile – soluție apoasă"* se introduce ligandul *L*, care formează cu ionul metalic compuși complecși stabili ML_i. În același timp ligandul însuși posedă proprietăți bazice Brønsted și, în funcție de pH, se protonează cu formarea speciilor H_qL. Prin urmare, în sistemul studiat echilibrul chimic poate fi reprezentat cu ajutorul sistemului de ecuații:

$$MA_{(S)} = M + A \qquad (13) \qquad M + iL = ML_i \qquad (14)$$

$$L + qH = H_qL \qquad (15) \qquad A + jH = H_jA \qquad (16)$$

Calcule pentru acest sistem conduc la ecuațiile:

$$\Delta S_S = RlnK_S\alpha_M\alpha_A + \frac{1}{T}\sum_{i=1}^{m} f_i\Delta H_i^0 - \frac{\underline{m}}{T}\sum_{q=1}^{k} f_q\Delta H_q^0 + \frac{1}{T}\sum_{j=1}^{n} f_j\Delta H_j^0 - RlnC_MC_A \qquad (17)$$

unde α_M, α_A sunt coeficienți de concentrație, iar prin $\underline{m}$ este notată funcția de formare Bjerrum.

$$\Delta H_s = \Delta H_S^0 + \sum_{i=1}^{m} f_i\Delta H_i^0 + \underline{m}\sum_{q=1}^{k} f_k\Delta H_q^0 + \sum_{j=1}^{n} f_i\Delta H_j^0 \qquad (18)$$

$$\Delta c_{p(S)} = \Delta c_{p(S)}^0 + \sum_{i=1}^{m} f_i\Delta c_{p(i)}^0 + \sum_{j=1}^{n} f_j\Delta c_{p(j)}^0 - \underline{m}\sum_{q=1}^{k} f_q\Delta c_{p(q)}^0 + \frac{1}{RT^2}\left[\sum_{i=1}^{m} f_i(\Delta H_i^0)^2 - \left(\sum_{i=1}^{m} f_i\Delta H_i^0\right)^2 + \sum_{j=1}^{n} f_j(\Delta H_j^0)^2 - \left(\sum_{j=1}^{n} f_j\Delta H_j^0\right)^2\right] - \frac{1}{RT^2}\left[\underline{m}\sum_{q=1}^{k} f_q(\Delta H_q^0)^2 + \left(\sum_{q=1}^{k} f_q\Delta H_q^0\right)^2\left\{\underline{m}(1-\underline{m}) + \sum_{i=1}^{m} i^2f_i\right\}\right] - \frac{2}{RT^2}\sum_{q=1}^{k} f_q\Delta H_q^0\left(\sum_{i=1}^{m} if_i\Delta H_i^0 - \underline{m}\sum_{i=1}^{m} f_i\Delta H_i^0\right) \qquad (19)$$

Aici m poate fi calculat din ecuația: $\underline{m} = \sum_{i=1}^{m} if_i$.

De remarcat că și în acest caz prezentarea funcțiilor termodinamice în formă de sumă a unor ecuații componente (13)-(16) este valabilă doar pentru entalpie și nu este valabilă pentru celelalte funcții.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Întrucât analiza expresiilor obținute în cazul general reprezintă o sarcină destul de dificilă, vom examina un exemplu de calcul al funcțiilor ΔS_S și ΔH_S pentru sistemul „$ZnS_{(S)}$ – *soluție apoasă”* și „$ZnS_{(S)}$ – *en* – *soluție apoasă*”, unde *en* este etilendiamina. Datele cunoscute pentru aceste sisteme sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Constantele utilizate în calcule

Reacția	**ΔH^0, kcal/mol**	**log®**	**Referințe**
$ZnS_{(S)} = Zn^{2+} + S^{2-}$	19.38	-24.35	[6,7]
$H^+ + S^{2-} = HS^-$	-12.10	12.92	[8,9]
$H^+ + S^{2-} = H_2S$	-17.40	19.97	[8,9]
$Zn^{2+} + H_2O = ZnOH^+ + H^+$	12.86	-8.96	[10,11]
$Zn^{2+} + 2H_2O = Zn(OH)_{2(aq)} + 2H^+$	20.92	-16.90	[10,11]
$Zn^{2+} + 3H_2O = Zn(OH)_3^- + 3H^+$	29.48	-28.40	[10,11]
$Zn^{2+} + 4H_2O = Zn(OH)_4^{2-} + 4H^+$	40.94	-41.20	[10,11]
$H^+ + en = Hen^+$	-11.88	9.94	[9,12]
$2H^+ + en = H_2en^{2+}$	-22.93	17.08	[9,12]
$Zn^{2+} + en = Znen^{2+}$	-6.81	5.71	[9,12]
$Zn^{2+} + 2en = Zn(en)_2^{2+}$	-13.74	10.37	[9,12]
$Zn^{2+} + 3en = Zn(en)_3^{2+}$	-18.71	12.09	[9,12]

Rezultatele calculului dependenței entalpiei și entropiei de pH în sistemele examinate pentru $C_{Zn} = C_S = C_{en} = 1$ mol L^{-1} sunt reprezentate în Fig. 1 și 2 respectiv. Se observă că funcțiile menționate manifestă o dependență substanțială de valorile pH-ului soluției. În afară de aceasta, introducerea în sistem a etilendiaminei conduce spre o variație importantă a dependenței ΔS_S și ΔH_S de pH. Un asemenea comportament al entalpiei și entropiei cu variația valorilor pH-ului devine înțeles, dacă examinăm echilibrele chimice în aproximare liniară pentru sistemele date [13]. Analiza demonstrează că în sistemul *„$ZnS_{(S)}$ – soluție apoasă”* echilibrul poate fi scris cu ajutorul sistemului de ecuații:

$$ZnS_{(S)} + (j - i)H + iH_2O = Zn(OH)_i + H_jS, \qquad j \geq i$$

$$ZnS_{(S)} + (i-j)OH + jH_2O = Zn(OH)_i + H_jS, \quad j \le i.$$

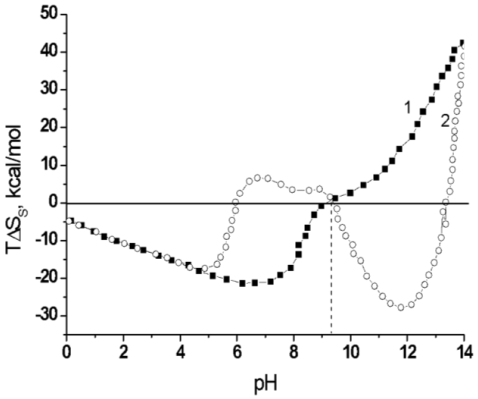


Figura. 1. Dependența $T\Delta S_S$ de pH în sistemele:
1 – „$ZnS_{(S)} - H_2O$”, $C_{Zn} = C_S = 1$ mol L^{-1};
2 – „$ZnS_{(S)} - en - H_2O$”, $C_{Zn} = C_S = C_{en} = 1$ mol L^{-1}.

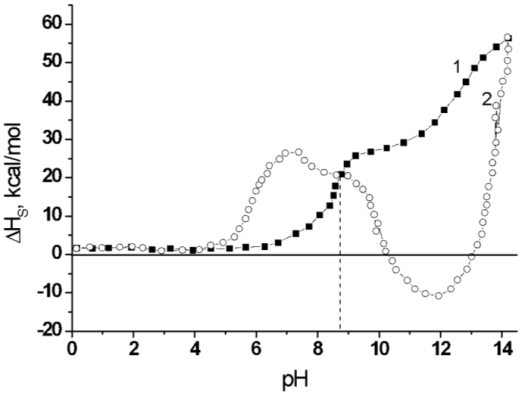


Figura. 2. Dependența ΔH_S de pH în sistemele:
1 – „$ZnS_{(S)} - H_2O$”, $C_{Zn} = C_S = 1$ mol L^{-1};
2 – „$ZnS_{(S)} - en - H_2O$”, $C_{Zn} = C_S = C_{en} = 1$ mol L^{-1}.

$i = 0$	$j = 2$	$0 \le pH \le 7.05$
$i = 0$	$j = 1$	$7.05 \le pH \le 8.40$
$i = 2$	$j = 1$	$8.40 \le pH \le 11.50$
$i = 3$	$j = 1$	$11.50 \le pH \le 12.70$
$i = 4$	$j = 1$	$12.70 \le pH \le 12.92$
$i = 4$	$j = 0$	$12.92 \le pH \le 14.00$

Din Fig. 1 (*1*) se observă, că creșterea entalpiei pentru $pH \geq 6$ este determinată, pe de o parte de hidroliza ionului de zinc, iar pe de altă parte de deprotonarea ionului de sulfură.

În prezența etilendiaminei natura proceselor chimice în sistem se modifică. În aproximație liniară avem:

$$ZnS_{(S)} + pH_q en + (j - p - qp)H + iH_2O = Zn(OH)_i + Znen_p + H_jS, \qquad j \ge i + qp$$

$$ZnS_{(S)} + pH_q en + (i + qp - j)OH + (j - qp)H_2O = Zn(OH)_i + Znen_p + H_jS, \qquad j \le i + qp$$

$i = 0$	$j = 2$	$q = 0$	$p = 0$	$0 \le pH \le 5.55$
$i = 0$	$j = 2$	$q = 2$	$p = 1$	$5.55 \le pH \le 6.20$
$i = 0$	$j = 2$	$q = 2$	$p = 2$	$6.20 \le pH \le 7.05$

$i = 0$	$j = 1$	$q = 2$	$p = 2$	$7.05 \leq pH \leq 7.14$
$i = 0$	$j = 1$	$q = 1$	$p = 2$	$7.14 \leq pH \leq 8.20$
$i = 0$	$j = 1$	$q = 1$	$p = 3$	$8.20 \leq pH \leq 9.94$
$i = 0$	$j = 1$	$q = 0$	$p = 3$	$9.94 \leq pH \leq 12.92$
$i = 0$	$j = 0$	$q = 0$	$p = 3$	$12.92 \leq pH \leq 13.60$
$i = 0$	$j = 0$	$q = 0$	$p = 3$	$13.60 \leq pH \leq 14.00$

Este evident, că creșterea ΔH_S în domeniul $5 \leq pH \leq 8$ este determinată de formarea complecșilor între ionul de zinc și etilendiamină. Descreșterea ΔH_S la $pH > 8$ și minimul la $pH \cong 12$ se explică prin deprotonarea etilendiaminei și a ionului de sulfură. În sfârșit, creșterea ΔH_S la valori mari ale pH-ului este provocată de predominarea hidroxocomplecșilor de zinc asupra complecșilor etilendiaminici. În mod analogic se explică și dependența ΔS_S de pH. După cum putem observa din Fig. 1 și 2, se manifestă o dependență similară ale funcțiilor ΔH_S și ΔS_S, dată fiind dependența monotonă a funcției ΔG_S de pH. Spre regret, lipsa datelor pentru $\Delta c^0_{p(I)}$ nu permite efectuarea calculelor dependenței capacității calorice de pH-ul soluției.

CONCLUZII

Abordarea termodinamică de descriere și analiză a echilibrelor chimice în sistemul *„precipitatul sării puțin solubile – soluție apoasă”* permite introducerea și calculul dependenței oricăror funcții termodinamice ale sistemului de condițiile experimentului (pH-ul, concentrațiile totale ale reactanților etc.). Abordarea menționată poate fi generalizată în cazul formării în soluție a speciilor de compoziție arbitrară $M_i(OH)_pH_qL_j$ sau $M_i(OH)_pH_qA_j$. Formarea compușilor complecși polinucleari conduce, însă, la unele particularități în comportamentul sistemului, de aceea acest aspect va fi examinat într-o lucrare următoare.

REFERINȚE:

1. NAJAFABADI, R., & SROLOVITZ, D. J. Evaluation of the accuracy of the free-energy-minimization method. In: *Physical review B*. 1995. vol.52(13), p.9229. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.9229
2. LOMOZIK, L., JASKOLSKI, M., & GASOWSKA, A. Comparative analysis of the performance of the computer programs SCOGS, MINIQUAD, and SUPERQUAD in studies of complex-formation equilibria. In: *Journal of Chemical Education*. 1995. vol.72(1), p.27. https://doi.org/10.1021/ed072p27
3. GARCIA, A., & MADARIAGA, J.M. Applications of computers in the study of solutions equilibria—III Evaluation of some programs for known ionic

equilibria. In: *Computers & chemistry*. 1984. vol.8(3), p.193-199. https://doi.org/10.1016/0097-8485(84)80005-4

4. POVAR, I., & RUSU, V. Aluminium heterogeneous speciation in natural waters. In: *Canadian Journal of Chemistry*. 2012. vol.90(4), p.326-332. https://doi.org/10.1139/v2012-003
5. POVAR, I., & SPINU, O. Correlation between global thermodynamic functions and experimental data in multicomponent heterogeneous systems. In: *Canadian Journal of Chemistry*. 2016. vol.94(2), p.113-119. https://doi.org/10.1139/cjc-2015-0411
6. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Editor-in-Chief David R. Lide. CRC Press, 1985. 2376 p.
7. KUMOK V.N., KULESHOV O.M., KARABIN L.A. *Solubility product*. Novosibirsk: Nauka, 1983. 266 p. [In Russian]
8. BULAKH A.G., BULAKH K.G. *Physico-chemical properties of minerals and components of hydrothermal solutions*. Saint-Petersburg: Nedra, 1978. 198 p. [In Russian]
9. INZEDI J. *Application of complexes in analytical chemistry*. Moscow: Mir, 1979. 376 p. [In Russian]
10. *Thermal Constants of Substances*. Editor V.P. Glushko. Moscow: Publishing House of the U.S.S.R. Academy of Sciences, 1965 – 1982. V. 1-10. [In Russian]
11. BARNUM D.W. Hydrolysis of cations. Formation constants and standard free energies of formation of hydroxy complexes. In: *Inorg. Chem*. 1983. vol.22(11), p.2297-2305. https://doi.org/10.1021/ic00158a016
12. MARTELL A.E., SMITH R.M. *Critical Stabi1ity Constants*. New York: Plenum Press, 1974 - 1977.
13. FISHTIK I.F. & POVAR I.G. Calculation of the Degree of Complexation in a Linear Approximation. In: *Koord. Khim*. 1991. vol.17(1), p.17-20. [In Russian]

N.B. *Această lucrare este inclusă în Programul de Cercetare Instituțională al Universității de Stat din Moldova (2024–2027), subprogramul „Identificarea procedeelor tehnologice de tratare, formare a calității și cantității apelor și cercetări avansate în chimia computațională și ecologică” (cod 010603).*