

METODE DE CALCUL AL PRODUSULUI DE SOLUBILITATE A SĂRURILOR ACIDE PUȚIN SOLUBILE

CALCULATION OF THE SOLUBILITY PRODUCT OF POORLY SOLUBLE ACID SALTS

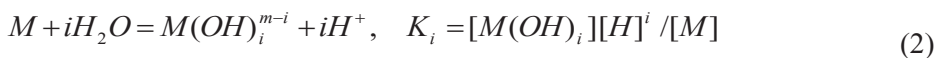
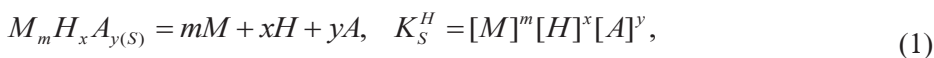
Igor POVAR, ORCID: 0000-0003-2536-6706
Oxana SPÎNU, ORCID: 0000-0002-3166-1931
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 544.35

e-mail: ipovar@yahoo.ca

La determinarea produsului de solubilitate (K_S) sunt utilizate, de regulă, două tipuri de date experimentale: (a) este studiată solubilitatea în funcție de concentrațiile inițiale ale compușilor în soluție sau (b) datele privind solubilitatea se completează cu datele concentrației de echilibru sau a activității unuia dintre componenții soluției, mai frecvent pH-ul ($pH = -\log a_{H^+}$) [1,2]. În prezent, studiul caracteristicilor cantitative ale sistemelor eterogene, inclusiv privind produsele de solubilitate, este realizat preponderent prin metode fizico-chimice, dintre care cea mai eficientă este metoda potențiometrică. Una dintre metodele cele mai stricte de determinare a K_S este metoda măsurării activității tuturor ionilor care formează precipitatul [3]. Aceasta permite cercetarea compușilor puțin solubili atât în soluțiile diluate, cât și în cele concentrate, precum și în prezența altor electroliți. Însă această metodă este legată de unele supoziții inevitabile la măsurarea activităților ionilor precipitatului. În plus, sarcina creării unor electrozi ion-selectivi stabili și reproductibili este soluționată numai pentru un număr redus de cationi și anioni.

În această lucrare, propunem o metodă nouă de determinare a K_S , a solubilității S (sau concentrației reziduale a ionului metalic C_M^r) și a gradului de precipitare γ al sărurilor acide puțin solubile bazată pe măsurarea potențiometrică numai a valorii de echilibru a pH-ului sistemelor eterogene ca funcție de concentrațiile inițiale ale componenților precipitatului, care sunt cunoscute în procesul de preparare a amestecului. Constanta de echilibru determinată pe această cale constituie de fapt o constantă mixtă. În baza ecuațiilor cunoscute în cadrul teoriei electroliților se pot obține valorile K_S^0 sau K_S . Procesul de precipitare – dizolvare a unei sări acide puțin solubile cu compoziția cunoscută $M_m H_x A_{y(S)}$ în soluția apoasă saturată poate fi prezentat prin ecuațiile:



Ultimele două ecuații iau în considerație reacțiile secundare ale componentelor precipitatului. Pentru simplificare, sarcinile se omit. Alături de ecuațiile reacțiilor sunt scrise expresiile pentru constantele de echilibru respective. Condițiile bilanțului de masă (BM) în termenii cantității de substanță m (în moli) pentru sistemele (1)-(3) se prezintă astfel:

$$m_M^0 = \Delta m_M + m_M^r, \quad m_A^0 = \Delta m_A + m_A^r, \quad m_H^0 = \Delta m_H + m_H^r, \quad (4)$$

unde $m_i^0, \Delta m_i, m_i^r$ semnifică cantitatea ionului în precipitat, în volumul amestecului și în volumul fazei lichide a amestecului (în soluție), respectiv. Din condiția stoichiometrică ei precipitatului $M_m H_x A_{y(S)}$, urmează că:

$$y\Delta m_M = m\Delta m_A, \quad x\Delta m_M = m\Delta m_H, \quad y\Delta m_H = x\Delta m_A. \quad (5)$$

Ulterior, vom exprima concentrațiile reziduale ale componentelor prin concentrațiile de echilibru și constantele de echilibru ale reacțiilor (2)-(3):

$$C_M^r = \sum_{i=0} [M(OH)_i] = [M] \left(1 + \sum_{i=1} K_i [H]^{-i} \right) = [M] \alpha_M, \quad (6)$$

$$C_A = \sum_{j=0} [H_j A] = [A] \left(1 + \sum_{j=1} K_j [H]^j \right) = [A] \alpha_A. \quad (7)$$

$$C_H^0 = [H] - [OH] + \sum_{j=1} j[H_j A] - \sum_{i=1} i[M(OH)_i] = [H] - [OH] \quad (8)$$

După o serie de transformări și ținând cont de (6)-(8), determinăm ecuațiile de calcul ale concentrațiilor de echilibru ale cationului și anionului:

$$[M] = \frac{(C_M^0 (q - x/m) + [OH] - [H]) \alpha_A + C_M^0 (y/m - n) \sum_{j=1} j K_j [H]^j}{\frac{y}{m} \sum_{j=1} j K_j [H]^j - \alpha_A \sum_{i=1} i K_i [H]^{-i} - \frac{x}{m} \alpha_M \alpha_A} \quad (9)$$

$$[A] = \frac{\left(n - \frac{y}{m} \right) C_M^0 + \frac{y}{m} [M] \alpha_M}{\alpha_A} \quad (10)$$

După cum se poate observa, ecuațiile (9)-(10) permit calculul concentrațiilor de echilibru ale ionilor precipitatului numai în baza valorilor experimentale ale pH-ului soluției saturate a sării.

Cunoscând valorile $[M]$ și $[A]$, se poate calcula produsul de solubilitate al sării acide după ecuația (1). Concentrațiile reziduale ale cationului și anionului se calculează din ecuațiile (9) și (10). Ulterior, se poate determina gradul de precipitare a sării din ecuația:

$$\gamma = \frac{C_M^0 - C_M^r}{C_M^0} = \frac{\Delta C_M}{C_M^0}.$$

Referințe:

1. POVAR, I., & RUSU, V. Aluminium heterogeneous speciation in natural waters. In: *Canadian Journal of Chemistry*. 2012, 90(4), 326-332.<https://doi.org/10.1139/v2012-003>
2. POVAR, I., & SPINU, O. Correlation between global thermodynamic functions and experimental data in multicomponent heterogeneous systems. In: *Canadian Journal of Chemistry*. 2016, 94(2), 113-119.<https://doi.org/10.1139/cjc-2015-0411>
3. RAHAMAN, M.S., MAVINIC, D.S., BHUIYAN, M.I.H., & KOCH, F.A. Exploring the determination of struvite solubility product from analytical results. In: *Environmental technology*, 2006, 27(9), 951-961.<https://doi.org/10.1080/09593332708618707>

Articol elaborat 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.