

Гидрокарбонатное равновесие в водных растворах Концевой С. А.

Концевой Сергей Андреевич / Kontsevoi Sergei Andreevich - кандидат технических наук,
кафедра технологии неорганических веществ и общей химической технологии,
Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», г. Киев

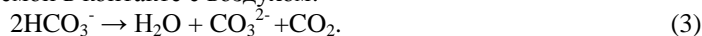
Аннотация: установлено, что углекислотное равновесие является гидрокарбонатным, т. е. в диапазоне рН 4÷12 в водных растворах гидрокарбонатные ионы диссоциируют в равновесном состоянии с образованием ионов OH^- и CO_2 (ОН-механизм) или с образованием ионов H^+ и CO_3^{2-} (Н-механизм). Эти механизмы в соответствующем диапазоне рН объясняют зависимость концентрации форм угольной кислоты (HCO_3^- , CO_2 , CO_3^{2-}) от рН. Значение рН, при котором изменяется механизм, зависит от жёсткости, щёлочности и концентрации комплексонов.

Ключевые слова: углекислотное равновесие, гидрокарбонатное равновесие, ОН-механизм диссоциации, граница изменения механизма.

Авторы известных учебных пособий [1-2], опираясь на результаты выполненных ранее исследований, описывают угольную кислоту в форме недиссоциированных молекул H_2CO_3 , гидрокарбонатных ионов HCO_3^- (ГКИ) и карбонатных ионов CO_3^{2-} . Концентрацию формы угольной кислоты можно определить по константам диссоциации соответствующих реакций:



Также общеизвестно уравнение (3), которым описывают реакцию разложения ГКИ в воде, нагреваемой в контакте с воздухом:



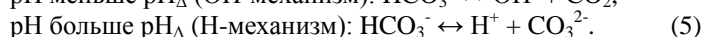
Теоретическое обоснование гидрокарбонатного равновесия

Практика, которая опирается на уравнение (3) для описания углекислотного равновесия (CO_2 не удаляется из раствора), не является корректной по следующим причинам:

- концентрация CO_3^{2-} не равна концентрации растворённого CO_2 ни при каком значении рН (кроме концентраций близких к 0 при рН 8,35), согласно же уравнению (3) – равна в независимости от рН;

- концентрации HCO_3^- , CO_3^{2-} и CO_2 зависят от рН, а по уравнению (3) не зависят.

Представляется целесообразным рассматривать углекислотное равновесие как гидрокарбонатное (на диапазоне рН 4 ÷ 12) на основе механизмов диссоциации ионов HCO_3^- – уравнения (4) и (5). Это соответствует фактическому составу растворов (концентрации HCO_3^- , CO_2 , CO_3^{2-}) в зависимости от рН. Величина pH_Δ – это рН, при котором изменяется механизм диссоциации (pH_Δ равен 8,35 в растворе NaHCO_3):



Диссоциация ГКИ в равновесных условиях происходит по ОН- или Н-механизмам, т. е. по типу щелочи или кислоты, соответственно. Применяя принцип Ле Шателье к приведенным уравнениям (4) или (5), легко объяснить факт зависимости концентрации CO_2 и CO_3^{2-} от значения рН в соответствующих диапазонах.

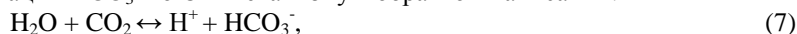
Реакция диссоциации HCO_3^- по Н-механизму (с образованием CO_3^{2-}) требует избытка ионов OH^- для смещения равновесия вправо, поскольку энергия связи однозарядного иона H^+ с двухзарядным ионом CO_3^{2-} больше, чем однозарядного иона OH^- с нейтральной молекулой CO_2 . В результате значение pH_Δ наблюдается больше 7,0.

Расчёт второй константы диссоциации HCO_3^-

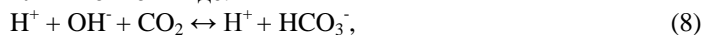
В соответствии с реакцией (4), константа диссоциации ГКИ по ОН-механизму определяется как:

$$K_{2\text{ГКИ}} = [\text{OH}^-] \cdot [\text{CO}_2] / [\text{HCO}_3^-]. \quad (6)$$

Нами установлено, что реакция, по которой рассчитана мнимая первая константа диссоциации угольной кислоты K_1 , в которой учитывается концентрация $[\text{CO}_2]$, а не $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, есть реакция диссоциации HCO_3^- по ОН-механизму в обратном написании:



или в ионном виде:



и в ионном сокращённом виде:



Следовательно, из определения K_1 получаем:

$$[\text{HCO}_3^-] = K_1 \cdot [\text{CO}_2] / [\text{H}^+].$$

Вторая константа диссоциации ГКИ (первая константа ГКИ по нашей терминологии – это вторая константа диссоциации угольной кислоты) определяется как:

$$K_{2\text{ГКИ}} = [\text{OH}^-] \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}^+] / (K_1 \cdot [\text{CO}_2]) = K_w / K_1. \quad (10)$$

Справочные значения при температуре 20°C: K_1 равно $4,058 \cdot 10^{-7}$, K_w (ионное произведение воды) – $6,468 \cdot 10^{-15}$. Как результат:

$$K_{2\text{ГКИ}} = 6,468 \cdot 10^{-15} / 4,058 \cdot 10^{-7} = 1,594 \cdot 10^{-8}.$$

Существенно, что результаты расчёта состава воды по $[\text{HCO}_3^-]$ и $[\text{CO}_2]$ в зависимости от pH не отличаются при использовании $K_{2\text{ГКИ}}$ или K_1 .

Экспериментальное определение границы механизмов диссоциации

Данная методика основывается на оценке изменения pH после смешивания растворов CaCl_2 и NaHCO_3 с одинаковыми значениями pH и эквивалентных концентраций. Экспериментально определяется (см. таблицу) значение pH_Δ , при котором pH смеси равно pH исходных растворов (7,60 в таблице, точность pH-метрии 0,01 ед.). Больше этого значения наблюдается Н-механизм (уменьшение pH смеси), а меньше – OH-механизм (увеличение pH смеси).

Таблица 1. Данные для определения pH_Δ при концентрации 0,005 моль/дм³

рН растворов CaCl_2 и NaHCO_3	8,00	7,70	7,60	7,50	7,45
рН смеси	7,91	7,67	7,59	7,53	7,52

Исследованы по этой же методике значение pH_Δ для широкого диапазона концентраций жёсткости и щёлочности, а также влияние стехиометрической (по кальциевой жёсткости) концентрации комплексообразователя (трилон Б) на значение pH_Δ , которое существенно увеличивается с 7,6 без трилона Б до 9,0 с трилоном Б.

Выводы

Равновесные концентрации форм угольной кислоты в водных растворах обусловлены диссоциацией ионов HCO_3^- по Н- ($\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$) или OH- ($\text{OH}^- + \text{CO}_2$) механизмам в зависимости от pH, жёсткости и щёлочности. Диапазон предельного значения pH, при котором изменяется механизм диссоциации, составляет от 7,25 до 8,30 для растворов CaCl_2 и NaHCO_3 , смесь которых моделирует воду от морской до пресной умягчённой (жёсткость и щёлочность в диапазоне $0,1 \div 0,001$ моль/дм³).

Литература

1. Вихрев В. Ф., Шкроб М. С. Водоподготовка: Учебник для вузов. – М.: Энергия, 1973. – 416 с.
2. Копылов А. С., Лавыгин В. М., Очков В. Ф. Водоподготовка в энергетике: Учебное пособие для вузов. – М.: Издательство МЭИ, 2003. – 310 с.