

Работа № 1. Кислотность и щелочность природных вод

Кислотность и щелочность являются основными показателями качества природных вод.

Кислотность природных вод – величина относительно постоянная. Сточные воды могут иметь различную кислотность, в зависимости от состава примесей.

В природных водах кислотность в основном определяется концентрацией растворенного диоксида углерода:



а также содержанием сероводородной кислоты (H_2S), кремниевой кислоты в коллоидном состоянии, органических гуминовых кислот и фульвокислот.

Кроме того, кислотность обусловлена гидролизом солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами, а также сильными кислотами (в основном в промышленных стоках).

Различают кислотность:

- общую;
- свободную;
- активную.

Активная и свободная кислотности являются частью общей кислотности и не могут быть больше нее.

Активная кислотность обусловлена наличием реально присутствующих ионов водорода. Для выражения активной кислотности служит водородный показатель (pH). Концентрация ионов водорода зависит от степени диссоциации кислоты (силы электролита) и является важным показателем чистоты, свойств и состава воды. Так, вода с высоким значением pH (выше 8,0), как и вода с низким значением pH (меньше 6,0), обладает повышенным коррозионным воздействием.

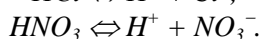
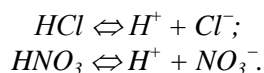
Для всего живого в воде минимально возможная величина $pH=5$, дождь, имеющий $pH < 5,5$, считается кислотным.

Основное влияние уровня pH на окружающую среду заключается в синергических эффектах. Синергический эффект – это одновременное (совместное) влияние двух или более факторов, превосходящее их суммарное влияние при отдельном действии. Особенно важен эффект взаимодействия уровня pH с тяжелыми металлами в поверхностных водах. Стоки сельскохозяйственных, промышленных и жилых зон зачастую содержат ртуть, железо, алюминий, аммиак и другие вредные вещества, токсичное влияние которых на окружающую среду будет различным в зависимости от уровня pH воды.

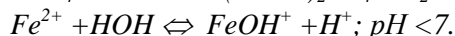
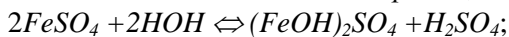
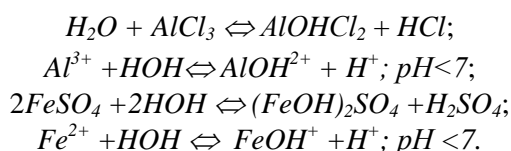
Корректировка уровня pH необходима и для обеспечения оптимального режима эксплуатации систем очистки воды, так как для нормальной работы некоторых видов фильтрующих сред требуется определенный уровень pH .

Свободная кислотность обусловлена свободными сильными кислотами и растворенным диоксидом углерода.

При загрязнении природных вод стоками промышленных предприятий в них могут появиться сильные минеральные кислоты (H_2SO_4 ; HNO_3 ; HCl):



Общая кислотность обусловлена солями, которые образованы сильными кислотами и слабыми основаниями, такими как сульфаты и хлориды алюминия, железа, аммония. В водных растворах они подвергаются гидролизу:



Общую кислотность определяют титрованием, поэтому ее еще называют аналитической или титруемой кислотностью.

Для большинства природных вод величина pH изменяется в пределах 6,5 – 8,5. Постоянство величины pH обеспечивается карбонатной и гидрокарбонатной буферными системами.

В интервале pH от 4,5 до 8,3 кислотность среды в основном создается слабыми нелетучими кислотами. Свободная кислотность при таких значениях pH равна нулю.

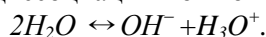
Свободная кислотность присуща водам со значением $pH < 4,5$. Если значение pH природных вод ниже 4,5, то это говорит о том, что воды загрязнены стоками. Некоторые подземные воды могут иметь также низкие значения pH (<4,5) за счет высокой концентрации свободной углекислоты.

При $pH = 8,3$ общая кислотность воды равна нулю. Кислотность воды выражается в мг-экв/л.

Определение общей и свободной кислотности проводят методом нейтрализации.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОЙ КИСЛОТНОСТИ

Вода – слабый электролит. Процесс диссоциации можно выразить следующим уравнением:



В упрощенном виде:



$$pH = -\lg[H^+];$$

$$pOH = -\lg[OH^-];$$

$$pH + pOH = 14.$$

Если $pH = pOH$, то среда нейтральная, при этом $pH = pOH = 7$, если $pH > 7$, то среда щелочная, если $pH < 7$, то среда кислая.

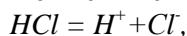
Зная концентрацию ионов водорода или гидроксид-ионов, можно рассчитать pH или pOH и, наоборот, зная pH или pOH , можно рассчитать концентрацию.

Пример 1. Рассчитать pH 0,1 М раствора HCl .

Дано: $C_m [HCl] = 0,1$ моль/л = 10^{-1} моль/л.

$pH = ?$

Решение



соляная кислота - сильный электролит, диссоциирует нацело, т.е. $\alpha = 1$, тогда $[H^+] = [HCl]$;

$$pH = -\lg[H^+], pH = -\lg 10^{-1};$$

$$pH = 1.$$

Ответ: $pH = 1$.

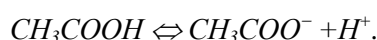
Пример 2. Рассчитать pOH раствора уксусной кислоты, если $C_m = 0,5$ моль/л, степень диссоциации 2 %.

Дано: $C_m = 0,5$ моль/л;

$\alpha = 2\% = 0,02$.

$$pOH = ?$$

Решение



Уксусная кислота - слабый электролит, поэтому $[H^+] = C_m \cdot \alpha$;

$$[H^+] = 0,5 \cdot 0,02 = 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$pH = -\lg[H^+], pH = -\lg 10^{-2}; pH = 2;$$

$$pH + pOH = 14; pOH = 14 - pH = 14 - 2 = 12.$$

Ответ: $pOH = 12$.

Пример 3. Рассчитать концентрацию ионов водорода в растворе сильного электролита, если pOH раствора равно 5.

Дано: $pOH = 5$.

$$[H^+] = ?$$

Решение

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14};$$

$$pOH = -\lg[OH^-]; 5 = -\lg[OH^-];$$

$$[OH^-] = 10^{-5}; [H^+] = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9}.$$

Ответ: $[H^+] = 10^{-9}$ моль/л.

Пример 4. Рассчитать общую и активную кислотности растворов азотной и угольной кислот, если они имеют одинаковую концентрацию $C_M = 0,0001$ моль/л, а степень диссоциации угольной кислоты = 2%.

Дано: $C_M = 0,0001$ моль/л;

$\alpha_{\text{угольной кислоты}} = 2\% = 0,02$.

Р е ш е н и е

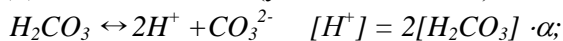
Общая кислотность определяется общей концентрацией, выраженной в мг-экв/л. Необходимо сделать пересчет.

Азотная кислота – одноосновная кислота и ее молярная концентрация поэтому равна эквивалентной (нормальной) концентрации: $C_M = C_N$. Эквивалентная (нормальная) концентрация азотной кислоты = $0,0001$ моль/дм³ или $0,1$ ммоль/дм³ (мг-экв/л).

Угольная кислота – двухосновная, поэтому $C_N = 2 C_M$, что составляет $0,0002$ г-экв/л или $0,2$ мг-экв/л.

Активная кислотность определяется значением pH . Для сильных кислот (азотная кислота) $pH = -\lg[H^+]$, $[H^+] = [HNO_3]$, $pH = -\lg 10^{-4} = 4,0$;

Для слабых кислот (угольная кислота) необходимо учитывать степень диссоциации:



$$pH = -\lg 2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,02 = 5,40.$$

Ответ:

Азотная кислота: $\kappa_{\text{общая}} = 0,1$ мг-экв/л;

$\kappa_{\text{активная}} (pH) = 4,0$;

Угольная кислота: $\kappa_{\text{общая}} = 0,2$ мг-экв/л;

$\kappa_{\text{активная}} (pH) = 5,40$.

Для ориентировочных измерений pH используют *индикаторы*. Для точного определения pH используют электрометрический метод измерения со стеклянным электродом. Электрометрическому измерению не мешают окраска, мутность, присутствие окислителей и восстановителей, свободный хлор, присутствие взвеси, а также повышенное содержание солей в пробе.

УСТРОЙСТВО СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА И РАБОТА С НИМ

Стеклянный электрод представляет собой тонкостенный стеклянный шарик, выполненный из специального стекла (72 % SiO_2 , 22 % Na_2O ; 6 % CaO).

Шарик заполняется раствором электролита. Содержащиеся в стекле ионы натрия обмениваются с имеющимися в растворе ионами водорода, которые с силикатами образуют слабодиссоциированные поликремниевые кислоты. Этот обмен идет до установления равновесия.

Стеклянный электрод ведет себя как идеальный водородный электрод. Величина потенциала данного стеклянного электрода зависит от концентрации ионов водорода в окружающем растворе и может быть вычислена по уравнению Нернста:

$$E_{cm} = E_{o\ cm} + 0,058 \cdot \lg a_{H^+},$$

т. е. здесь так же, как и в водородном электроде, в формуле для электродного потенциала фигурирует $\lg a_{H^+}$, а это и есть ($-pH$):

$$pH = \frac{-E_{cm}}{0,058}.$$

Для работы со стеклянным электродом последний погружают вначале в раствор с известными значениями pH и определяют значение потенциала в зависимости от pH . Чертят график зависимости E от pH , а затем можно использовать данный электрод для определения pH исследуемых растворов.

Для определения потенциала стеклянного электрода (или соответствующей этому потенциалу) величины pH собирается гальванический элемент из двух электродов. Одним электродом является

стеклянный, а вторым - электрод с известным и постоянным потенциалом (электрод сравнения). Роль последнего играет либо каломельный электрод, либо хлорсеребряный ($E_{\text{каломельного}} = 0,24 \text{ В}$).

Разность потенциалов, возникающая в системе, фиксируется специальным прибором *pH*-метром, который представляет собой высокочувствительный потенциометр. В последних моделях *pH*-метров предусмотрена возможность измерения не только потенциала электрода, но есть возможность сразу определять *pH*.

Работа на приборе описана в инструкции к каждому прибору.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ КИСЛОТНОСТИ

Ход работы. В коническую колбу емкостью 250-300 мл при помощи мерного цилиндра наливают 100 мл испытуемой воды, прибавляют 2-4 капли индикатора метилового оранжевого. Бюретку заполняют рабочим раствором, устанавливают нулевую отметку. Титруют раствором щелочи (*NaOH*) с точно известной концентрацией до появления устойчивой оранжевой окраски ($pH \approx 4,5$). Титрование проводят не менее трех раз. Результаты титрования заносят в таблицу (табл. 7).

Т а б л и ц а 7

Результаты определения свободной кислотности образца воды

№ опыта	Взято воды, мл	Израсходовано раствора щелочи, мл	Нормальность р-ра щелочи, г-экв/л	Индикатор
1	100,0	8,1	0,0989	Метилоранжевый
2	100,0	8,1		
3	100,0	8,2		
Среднее значение	100,0	8,1		

Свободную кислотность воды рассчитывают по формуле

$$K_{\text{св}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ мг-экв/л,}$$

где V_{NaOH} - объем раствора щелочи, пошедший на титрование, мл;

N - нормальность раствора щелочи, г-экв/л;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ - объем воды, мл.

Метилоранжевый изменяет свою окраску в слабокислой среде, поэтому, когда титрование окончено, в растворе еще будут содержаться некоторые вещества, создающие кислую реакцию и входящие в общую кислотность.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ КИСЛОТНОСТИ

Определение общей кислотности воды проводится таким же способом, как и в предыдущем опыте, только в качестве индикатора применяют фенолфталеин, который при $pH \approx 8,3$ принимает слабо-розовую окраску.

Ход работы. В коническую колбу емкостью 250-300 мл наливают при помощи мерного цилиндра 100 мл испытуемой воды, прибавляют 2-4 капли индикатора фенолфталеина. Бюретку заполняют рабочим раствором, устанавливают нулевую отметку. Титруют раствором щелочи (*NaOH*) с точно известной концентрацией до появления слабо-розовой окраски (неисчезающей в течение 30 секунд). Титрование проводят не менее трех раз.

Результаты титрования заносят в таблицу (табл. 8).

Т а б л и ц а 8

Результаты определения общей кислотности образца воды

№ опыта	Взято воды, мл	Израсходовано раствора щелочи, мл	Нормальность р-ра щелочи, г-экв/л	Индикатор
1	100,0	8,1	0,0989	Фенолфталеин
2	100,0	8,1		
3	100,0	8,2		
Среднее значение	100,0	8,1		

Общую кислотность воды рассчитывают по формуле

$$K_{об} = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH} \cdot 1000}{V_{H_2O}}, \text{ мг-экв/л,}$$

где V_{NaOH} - объем раствора щелочи, пошедшей на титрование, мл;

N - нормальность раствора щелочи, г-экв/л;

V_{H_2O} - объем воды, мл.

При $pH = 8,3$ общая кислотность равна 0.

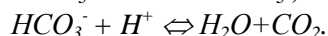
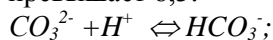
ЩЕЛОЧНОСТЬ ВОДЫ

Щелочность воды обусловлена наличием в воде растворимых карбонатов, гидрокарбонатов, силикатов активных металлов и их гидроксидов.

Щелочность - содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с сильными кислотами, т.е. с ионами водорода:



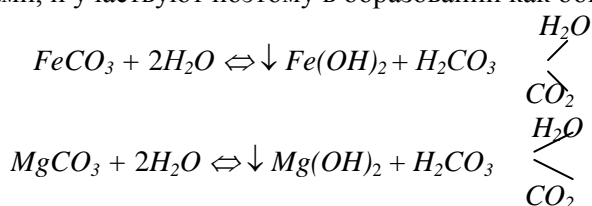
В обычных природных водах щелочность зависит, как правило, от гидрокарбонатов щелочноземельных металлов. В этом случае pH не превышает 8,3:



Соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием, вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию среды.

К таким солям относятся силикаты кальция, натрия, калия: $HSiO_3^- + H^+ = H_2SiO_3$, соли органических кислот: $R - COO^- + H^+ \rightarrow R - COOH$, где $R - COO^-$ - анион органической кислоты.

Карбонаты железа и магния, которые тоже нередко присутствуют в природных водах (особенно в подземных), гидролизу подвергаются наиболее сильно. Они будут титроваться как кислотами, так и щелочами, и участвуют поэтому в образовании как общей щелочности, так и общей кислотности:



Различают общую и свободную щелочность.

Общая щелочность практически тождественна карбонатной жесткости воды и соответствует сумме содержащихся в воде гидроксид-ионов OH^- и анионов слабых кислот, например угольной (HCO_3^- и CO_3^{2-}). Общая щелочность создается преимущественно солями активных металлов, которые при гидролизе имеют щелочную реакцию среды.

Общая щелочность охватывает интервал pH от 4,5 до 14.

Свободная щелочность обусловлена растворенными в воде свободными основаниями, которые могут присутствовать в природных водах чаще всего за счет загрязнений промышленными стоками. Из природных оснований в воде могут быть гидроксид кальция (известь) $Ca(OH)_2$, гидроксид магния $Mg(OH)_2$ и др.

Свободная щелочность – это часть общей щелочности, которая соответствует количеству кислоты, нужному для понижения pH до 8,3. Таким образом, свободная щелочность охватывает интервал pH от 8,3 до 14.

Если pH воды меньше или равно 4,5, то ее щелочность равна нулю.

Иногда удобнее пользоваться другой классификацией щелочности. В зависимости от соответствующих компонентов различают 3 вида общей щелочности: карбонатную, гидрокарбонатную и гидратную. Гидрокарбонатная форма охватывает интервал pH от 4,5 до 8,3. При значениях pH от 8,3 до 12,4 существуют гидрокарбонатная и карбонатная формы. При значениях более 12,4 существуют только карбонатная и гидратная формы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ И ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ ВОДЫ

Определение щелочности, как и кислотности, воды, проводят методом нейтрализации. Общую и свободную щелочность можно определять из одной пробы. Сначала с индикатором фенолфталеин определяют свободную щелочность, а затем с индикатором метилоранж – общую.

Ход работы. 100,0 мл исследуемой воды (отмеряют мерным цилиндром или пипеткой) наливают в коническую колбу, прибавляют 2-3 капли индикатора фенолфталеина. Бюретку заполняют рабочим раствором, устанавливают нулевую отметку и титруют стандартным раствором соляной кислоты до исчезновения слабо-розовой окраски, результаты заносят в таблицу (табл.9.).

Т а б л и ц а 9

Результаты анализа щелочности

№ опыта	Взято воды, мл	Объем соляной кислоты V_{HCl} , мл		Нормальность раствора N_{HCl} г-экв/л
		Индикатор фенолфталеин	Индикатор метилоранж	
1	100,0	3,5	8,4	0,0987
2	100,0	3,6	8,4	
3	100,0	3,6	8,6	
Среднее значение	100,0	3,6	8,5	

Расчет свободной щелочности производится по формуле

$$Щ_{св} = \frac{V_{HCl} \cdot N_{HCl} \cdot 1000}{V_{H_2O}}, \text{ мг-экв/л,}$$

где V - объем раствора соляной кислоты при титровании с фенолфталеином;

N_{HCl} - нормальность раствора соляной кислоты, г-экв/л;

V_{H_2O} - объем образца воды.

Затем продолжают титровать **этот же! образец воды**, добавив в него предварительно 2-3 капли индикатора метилового оранжевого. В бюретку **стандартный раствор не доливают!** Титруют до появления оранжевой окраски. Показания бюретки считают от нулевой отметки.

Результаты заносят в табл. 6. Титрование проводят три раза. Расчет общей щелочности производится по формуле

$$Щ_{об} = \frac{V''_{HCl} \cdot N_{HCl} \cdot 1000}{V_{H_2O}}, \text{ мг-экв/л,}$$

где V'' - объем раствора соляной кислоты, получаемой при титровании с метиловым оранжевым от нуля до изменения окраски метилового оранжевого.