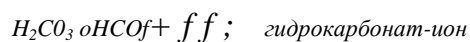


Л е к ц и я 5. Углекислотное равновесие

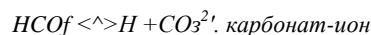
В природной воде всегда содержится растворенный оксид углерода (IV). При взаимодействии его с водой образуется слабая двухосновная угольная кислота (H_2CO_3):

$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$, которая диссоциирует ступенчато:

1 ступень:



2 ступень:



В соответствии с законом действия масс можно записать ($t = 25^\circ C$) для первой ступени диссоциации:

для второй ступени диссоциации:

Поэтому при химическом анализе различают следующие формы угольной кислоты (углекислоты):

1) гидрокарбонатную (HCO_3^-);

2) карбонатную (CO_3^{2-});

3) свободную (CO_2 или H_2CO_3).

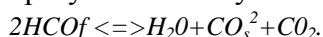
Суммарное содержание всех форм углекислоты обуславливает *общую* форму углекислоты.

Наличие в природных водах солей гидрокарбонатов обуславливает гидрокарбонатную форму углекислоты, солей карбонатов - карбонатную.

Карбонатная форма углекислоты составляет *связанную* углекислоту.

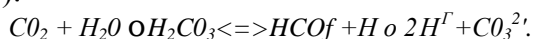
Обе формы CO_2 и H_2CO_3 носят название *свободной* углекислоты.

Гидрокарбонаты при разложении образуют связанную и свободную формы углекислоты:



Концентрация свободной углекислоты в поверхностных водах зависит от парциального давления оксида углерода (IV) в атмосфере, а также от температуры и может достигать 10-30 мг/л. В подземных водах содержание свободной углекислоты может быть более значительным и достигать сотен миллиграммов на литр.

Между различными формами углекислоты устанавливается динамическое равновесие (углекислотное равновесие):



Углекислотное равновесие - это равновесное состояние системы из гидрокарбонатных, карбонатных ионов и свободной углекислоты.

Одновременно все формы углекислоты в воде присутствовать не могут. Преобладание соответствующей формы определяется значением pH , солесодержанием, а также такими физическими параметрами, как температура и давление.

При постоянных значениях температуры и давления определение форм углекислоты, содержащейся в воде, возможно по константам диссоциации угольной кислоты и pH среды.

Пример 1. Установить соотношение между концентрациями гидрокарбонатов HCO_3^- и угольной кислоты H_2CO_3 при $pH = 4$ ($25^\circ C$).

Дано: $pH = 4$; $t = 25^\circ C$.

Ответ: при $pH = 4$ вся углекислота находится в свободной форме (так как числитель примерно в 1000 раз меньше знаменателя).

Пример 2. Определить концентрацию $[HCO_3^-]$ в воде при $pH = 10$ и концентрации карбонат-ионов 4 моль/л ($25^\circ C$).

Дано: $[CO_3^{2-}] = 4$ моль/л; $pH = 10$.

Р е ш е н и е

Диссоциация гидрокарбонат-иона протекает по уравнению: $HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$. Запишем выражение константы диссоциации для этого процесса:

Ответ: $[HCO_3^-] = 8,5$ моль/л.

Пример 3. Найти, в какой форме (карбонатной или гидрокарбонатной) находится уголекислота при $pH = 12$ (25 °С). Дано: $pK_1 = 6,35$

Ответ: уголекислота преимущественно находится в карбонатной форме, так как числитель в 46,9 раз больше знаменателя.

Таким образом, зная значение pH всегда можно определить, какая форма уголекислоты преобладает. При увеличении общего содержания кривые смещаются влево, повышение температуры вызывает смещение кривых вправо.

На практике установить, какие формы уголекислоты существуют, можно с помощью титрования раствора в присутствии различных индикаторов. Свободную уголекислоту определяют методом нейтрализации с помощью рабочего раствора гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина, так как значение $pH = 8,35$ - граница существования свободной и карбонатной уголекислоты. Гидрокарбонатную и карбонатную формы уголекислоты определяют титрованием соляной кислотой в присутствии фенолфталеина и метилового оранжевого, так как значение $pH = 4,5$ является пределом для существования гидрокарбонатной формы уголекислоты.

В природных водах гидрокарбонат и карбонат-ионы связаны с ионами кальция. При наличии ионов кальция уголекислотное равновесие выражается уравнением:

Химизм этого процесса заключается в следующем: I. При увеличении концентрации CO_2 , в соответствии с принципом Ле-Шателье, равновесие сдвигается вправо (\rightarrow). Нерастворимые карбонаты переходят в растворимые гидрокарбонаты.

2 При уменьшении концентрации CO_2 , в соответствии с принципом Ле-Шателье, равновесие сдвигается влево (\leftarrow). Растворимые гидрокарбонаты переходят в нерастворимые карбонаты. В соответствии с законом действия масс:

Концентрации карбоната кальция (тв. в-во) и воды (слабый электролит) - постоянные величины, поэтому:

Выразим концентрацию катионов кальция через концентрацию гидрокарбонат-ионов: $[Ca^{2+}] = 1/2[HCO_3^-]$, тогда

В левой части выражения постоянные величины, их произведение называется константой уголекислотного равновесия K_{CO_2}

Концентрация гидрокарбонат-ионов находится в функциональной зависимости от концентрации свободной уголекислоты.

Свободная уголекислота существует в двух формах: агрессивной и равновесной. Концентрация свободной уголекислоты, необходимая для установления равновесия (4), является равновесной формой свободной уголекислоты ($[CO_2]_p$).

Избыток свободной уголекислоты над равновесной, растворяющий карбонат кальция, является агрессивной уголекислотой.

Концентрацию равновесной уголекислоты можно рассчитать теоретически:

или в логарифмической форме:

где K_1 - константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени;

K_2 - константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени;

γ_1 - коэффициент активности гидрокарбонат-ионов;

γ_2 - коэффициент активности катионов кальция;

PP - произведение растворимости карбоната кальция;

равновесная концентрация свободной уголекислоты,

моль/л;

- ионная сила раствора;

молярные концентрации катионов кальция и гидрокарбонат-ионов.

Вода, которая не способна выделять карбонат кальция в виде осадка и не может растворять карбонатные соли, встречающиеся у нее на пути, называется стабильной.

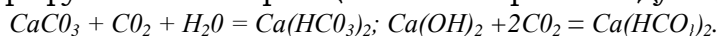
Если концентрация CO_2 больше или меньше равновесной, то вода нестабильная.

Агрессивная вода ($[CO_2] < [CO_2]_p$) - неустойчивость 1-го рода

- это вода, в которой концентрация CO_2 избыточна над равновесной концентрацией.

Наличие в воде агрессивной угольной кислоты является основной причиной агрессивности воды по отношению к бетону. Агрессивная угольная кислота, реагируя с карбонатом кальция и гидроксидом кальция бетона, превращает их в растворимые гидрокарбонаты, чем способствует быстрому разрушению бетонных сооружений.

Протекающие при разрушении бетона реакции можно выразить следующими уравнениями:



Агрессивная угольная кислота, находящаяся в воде, не является коррозионным агентом, непосредственно действующим на металл, но косвенно она может способствовать коррозии металла. На внутренней поверхности водопроводных труб образуются ржавокарбонатные отложения, предохраняющие металл от разрушения. Агрессивная угольная кислота, растворяя карбонатную часть этих отложений, оголяет металлическую поверхность внутренней части труб и создает благоприятные условия для коррозии металла. Таким образом, вода, очищенная на водопроводных станциях и отвечающая требованиям ГОСТ, но содержащая агрессивную угольную кислоту, на пути к потребителю загрязняется продуктами коррозии труб, которые повышают цветность воды и содержание в ней железа выше установленных норм. Поэтому очень важно контролировать содержание агрессивной угольной кислоты в очищенной воде.

Если концентрация CO_2 меньше равновесной, то такая вода называется неустойчивой 2-го рода или просто неустойчивой

($[CO_2] > [CO_2]_{\text{равн}}$) ■ В неустойчивой воде имеется избыточное содержание гидрокарбонатов (повышенная щелочность). В результате при прохождении такой воды из нее выпадают в осадок карбонаты, что приводит к зарастанию трубопроводов и котлов (накипь, наросты).

Стабильность воды - это технологический показатель. Его можно оценить различными методами. Например, метод Ланжелье: воду характеризуют по данным индекса «насыщения» J :

где $pH_{\text{иск}} - pH_{\text{равн}}$ равновесного насыщения воды карбонатом кальция; $pH_{\text{иск}} - pH$ исследуемой воды.

Если $J > 0$, то вода неустойчивая, если $J < 0$, то вода агрессивная. Для стабильных вод выполняется равенство $J=0$, $pH_{\text{иск}} = pH$. Практически воды считаются стабильными при $J = \pm 0,25 \dots 0,3$.

где pK_2 - отрицательный логарифм константы 2-й ступени диссоциации угольной кислоты;

pP_{CaCO_3} - отрицательный логарифм произведения растворимости;

$[Ca^{2+}]$ - концентрация ионов кальция, мг/л; $Щ_{\text{об}}$ - общая щелочность, мг-экв/л; I - ионная сила.

Т а б л и ц а 8

Значения показателей

| общая щелочность, мг /л | | алькалиевая жесткость, мг /л | жесткость, мг /л | температура, °С | ем | общее солесодержание, мг /л | сол |
|-------------------------|-----|------------------------------|------------------|-----------------|-----|-----------------------------|-------|
| 25 | ,4 | 50 | 1,30 | 0,0 | 0,0 | 0 | 12,00 |
| 50 | ,7 | 75 | 1,50 | 2,8 | од | 1000 | 12,10 |
| 75 | ,9 | 100 | 1,60 | 7,8 | 0,2 | 2000 | 12,20 |
| 100 | 2,0 | 150 | 1,80 | 11,7 | 0,3 | 3000 | 12,25 |
| 150 | 2,2 | 200 | 1,90 | 15,6 | 0,4 | 4000 | 12,30 |

При использовании индекса насыщения в расчет принимается общее солесодержание.

Индекс Ланжелье на практике можно рассчитывать и по следующей формуле:

где $K_{\text{тем}}$ - температурный коэффициент;

коэффициент общей щелочности; $K_{\text{жестк}}$ - коэффициент жесткости;

$K_{\text{сол}}$ - коэффициент солесодержания.

Хотя формула и может показаться сложной, но в действительности ее очень легко применять, особенно если пользоваться таблицами, которые создал Ланжелье (табл. 8).

Отрицательный результат показывает, что вода коррозионно-активна.

Положительный результат будет указывать на то, что на трубах и другом оборудовании имеется защитная пленка.

Также стабильность воды можно характеризовать с помощью основного $S_{ос,1}$ и вспомогательного $S_{во,}$ показателей стабильности.

где **Щсач** - общая щелочность исследуемой воды;

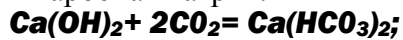
Щнж - общая щелочность воды, насыщенного карбонатом кальция.

где $pH_{исс}$ - pH исследуемой воды;

$pH_{исс} - pH$ воды, насыщенного карбонатом кальция.

$S = 1$ - вода стабильная; $0 < S < 1$ - вода нестабильная; $S < 0$ - вода агрессивная.

Агрессивную воду можно стабилизировать, используя вещества, повышающие щелочность. К таким веществам относятся гидроксид кальция (гашеная известь), гидроксид и карбонат натрия:



$NaOH + CO_2 = NaHCO_3$; $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$. Стабилизировать воду можно и при фильтровании ее через слой известняка, мрамора, полубожженного доломита: **MgO**

$+ 2CO_2 + H_2O = Mg(HCO_3)_2$. В последнее время на некоторых водопроводных станциях установлены вместо обычных песочных фильтров мраморно-песочные. В результате фильтрования через такие фильтры получают воду не только стабильную (лишенную агрессивной уголекислоты), но и осветленную.

Стабилизация нестабильных вод заключается в снижении щелочности. Этого можно добиться, используя фосфатирование воды:

$Na_6P_6O_{18} + 2CaCO_3 = Na_2Ca_2P_6O_{18} + 2Na_2CO_3$; подкисление минеральными кислотами (серной, соляной): $NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2$; $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$

$Ca(HCO_3)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O + 2CO_2$ насыщение воды диоксидом углерода (рекарбонизация):

$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$. Часто используют комбинированные методы.