

В.Р. ГАЄВСЬКИЙ

Національний університет водного господарства і природокористування
(Вул. Соборна 11, Рівне 33028; e-mail: gvr63@list.ru)**ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ
ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВУГЛЕКИСЛОТИ**

УДК 544.623.032.73

Досліджено систему $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ зі змінним вмістом вільної вуглекислоти від концентрацій близьких до насичення, до атмосферної. Встановлено залежності концентрацій іонних компонент такої системи від рН. Одночасними вимірюваннями електропровідності і рН показано, що внесок іонних компонент карбонатної водної системи в електропровідність розчину адитивний і задовольняє закон Кольрауша з похибкою, яка не перевищує $\pm 0,5\%$.

Ключові слова: водні розчини електролітів, електропровідність, карбонатна водна система, потенціометричний метод.

1. Вступ

Дослідження транспортних властивостей водних розчинів електролітів мають вагомe значення для розробки теорії таких систем з точки зору іоно-молекулярної, електрон-ядерної чи інших сучасних моделей [1], [2]. Однією з таких транспортних фізико-хімічних властивостей є електропровідність, техніка вимірювання якої вважається точною і надійною [3]. Але, теорія електропровідності розчинів електролітів сьогодні не дає універсальних співвідношень, якими б можна було користуватись у широкому діапазоні концентрацій. Часто використовують емпіричні співвідношення [4] і це є доказом того, що теорія водних розчинів електролітів повинна вдосконалюватись як на теоретичному рівні (розробка моделей), так і на приладовому рівні, і звичайно, у зв'язку з цим, є цінним кореляція між теоретичними розрахунками та експериментальними результатами. Електропровідність водних розчинів електролітів є також важливою фізико-хімічною характеристикою, яка нормується практично у всіх нормативно-технологічних документах, пов'язаних з водними системами і використовується для контролю багатьох технологічних процесів, зокрема, у водопідготовці дистильованої і деіонізованої води в енергетичній, хімічній, металургійній та багатьох інших галузях промисловості [5]. Останнім часом, поряд із кондуктометричним методом, все більш широко використовуються потенціометричні мето-

ди для визначення іонної (іоноселективні електроди) і газової (газоселективні електроди) компонентів водних систем. Оскільки водопідготовчі установки не є герметичними (ізолюваними від атмосфери), то одночасний багатопараметричний контроль такої водної системи, який виконувався у даній роботі дасть можливість встановити внесок у електропровідність за рахунок вільної вуглекислоти, і таким чином, полегшити аналіз небажаних іоногенних факторів, які погіршують якість дистильованої (деіонізованої) води. Результати такої роботи можуть бути корисними також у пошуку зразкових мір і середовищ для вимірювальної техніки [6].

2. Теоретичні відомості

Кількість компонент карбонатної водної системи (КВС) визначається реакціями гідролізу компонент вугільної кислоти (1)–(3), рівнянням дисоціації води (4):



та рівняннями, що описують дисоціацію вугільної кислоти (5), (6):



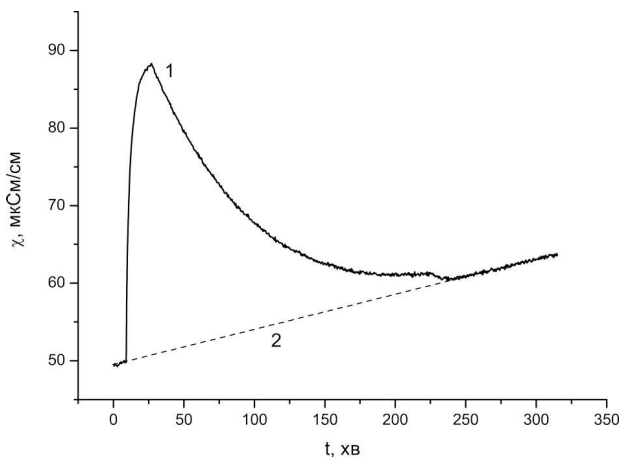


Рис. 1. Зміна електропровідності в процесі сатурації та дегазації CO_2 (1), зміна за рахунок витоку електроліту з електрода порівняння (2)



Кількісні співвідношення між компонентами КВС за умов термодинамічної рівноваги встановлюються на підставі виразів для констант дисоціації вугільної кислоти по першій і другій ступенях (7), (8), константи дисоціації води (9) і рівняння електронейтральності (10):

$$K_1 = \frac{\text{HCO}_3^- \text{H}^+}{\text{CO}_2} \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{\text{CO}_3^{2-} \text{H}^+}{\text{HCO}_3^-} \quad (8)$$

$$K_w = \text{H}^+ \text{OH}^- \quad (9)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (10)$$

де K_1 , K_2 , K_w – константи дисоціації вугільної кислоти першого та другого ступеня і константи дисоціації води, відповідно. Компоненти в дужках означають концентрації, без дужок – активності. У роботі [7] показані температурні залежності цих констант, які для $t = 25^\circ\text{C}$ становлять: $K_1 = 1,72 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 4,40 \cdot 10^{-11}$, $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$. Розв'язуючи систему (7)–(10), можна знайти кількісні значення компонент КВС (HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2), увівши незалежний параметр H^+ .

Таким чином, компоненти іонної підсистеми, які будуть давати внесок у електропровідність розчину, згідно з (2)–(6) будуть такі: HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ ,

OH^- . Згідно з (1)–(6) видно, що при сатурації CO_2 електропровідність розчину буде зростати, а при дегазації – зменшуватись, див. рис. 1. На основі закону Кольрауша запишемо:

$$\chi = (C_{\text{HCO}_3^-} \lambda_{\text{HCO}_3^-} + 2C_{\text{CO}_3^{2-}} \lambda_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{H}^+} \lambda_{\text{H}^+} + C_{\text{OH}^-} \lambda_{\text{OH}^-}), \quad (11)$$

де C – концентрація компонента, вказаного в індексованій позиції, λ – іонні рухливості компонентів, вказаних в індексованій позиції, які брали з [8].

У випадку сатурації і дегазації деіонізованої води CO_2 у наших експериментах водневий показник змінюється у діапазоні $\text{pH} = 4\text{--}5,6$ (рис. 2) і відповідно, змінюються компоненти карбонатної системи за співвідношеннями:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{\gamma_{\text{OH}^-} \text{H}^+}, \quad (12)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{\text{H}^+ - \frac{K_w}{\text{H}^+ \gamma_{\text{OH}^-}} + (\sum_i A_i - \sum_j K_j)}{1 + \frac{K_2 \gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\text{H}^+ \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}}, \quad (13)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{H}^+ - \frac{K_w}{\text{H}^+ \gamma_{\text{OH}^-}} + (\sum_i A_i - \sum_j K_j)}{1 + \frac{\text{H}^+ \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_2 \gamma_{\text{HCO}_3^-}}}. \quad (14)$$

Коефіцієнти активностей відповідних компонент γ розраховувались за рівнянням Дебая–Хюккеля першого наближення, оскільки концентрації компонент не перевищують 10^{-3} М, $[A_i]$ і $[K_i]$ – концентрації аніонів і катіонів фонового електроліту, відповідно.

Із виразів (12)–(14) видно, що внесок компонент КВС в електропровідність можна виразити лише через активність іонів водню, тобто $\chi = \chi(a_{\text{H}^+})$, і таким чином, у такій системі електропровідність можна розрахувати за активностями іонів водню, вимірюючи pH . Графічні зображення залежностей (12)–(14) від pH показані на рис. 3–5.

Також у таких дослідженнях необхідно враховувати внесок витоку електроліту з електрода, порівняння яких наведено на рис. 1 пунктирною лінією.

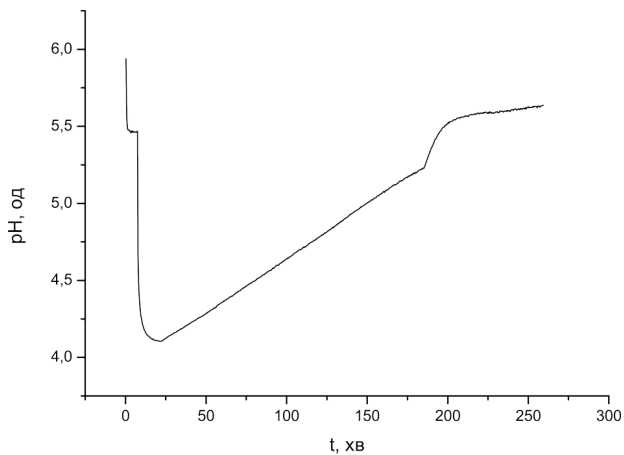


Рис. 2. Зміна водневого показника в процесі сатурації та дегазації CO_2

Кінетику витоку електроліту з електрода порівняння досліджували окремо і також контролювали у кожному досліді по початковим і кінцевим ділянкам кривої електропровідності.

3. Експериментальна частина

Експерименти виконували на спеціально виготовленому вимірювальному аналізаторі якості водних систем (АЯВС) [9]. У термостатовану кювету заливають деіонізовану воду і за необхідності додають електроліт KCl . В цю ж кювету поміщають рН-електрод, електрод порівняння, датчі електропровідності та температури. Розчин термостатують при температурі $25 \pm 0,1$ °С. Через розчин пропускають вуглекислий газ до досягнення концентрації CO_2 близької до насичення. При пропусканні вуглекислого газу постійність витрати контролюють за допомогою ротаметра. Після досягнення концентрації CO_2 , близької до насичення, розчин дегазують шляхом його перемішування механічною мішалкою. Сигнали від датчів за допомогою спецперетворювачів і багатоканального АЦП записувалися в базу даних комп'ютера. Таким чином, базою даних такого експерименту були значення: електропровідності (χ , мкСм/см), рис. 1; рН (од.), рис. 2, та температури.

4. Аналіз результатів

На рис. 1, 2 показані експериментальні криві електропровідності χ та рН. З рис. 3–5 випливає, що в даних дослідів основний внесок іонних компо-

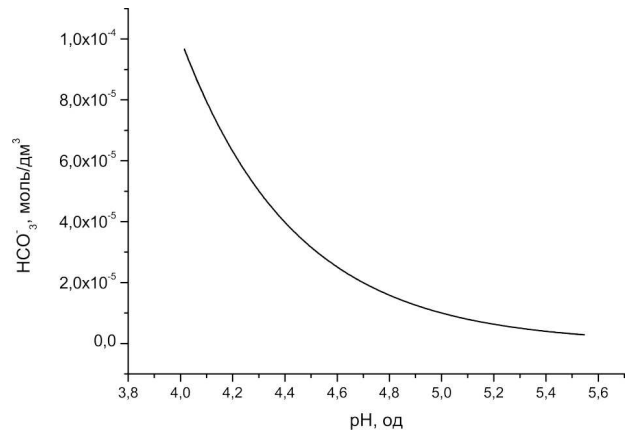


Рис. 3. Залежність концентрації іонів гідрокарбонату від рН

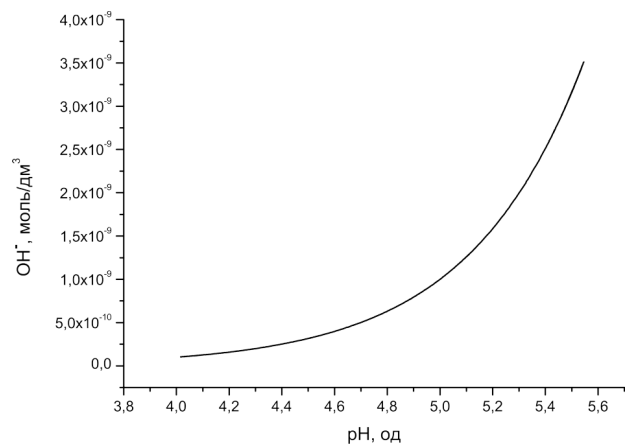


Рис. 4. Залежність концентрації гідроксил-іонів від рН

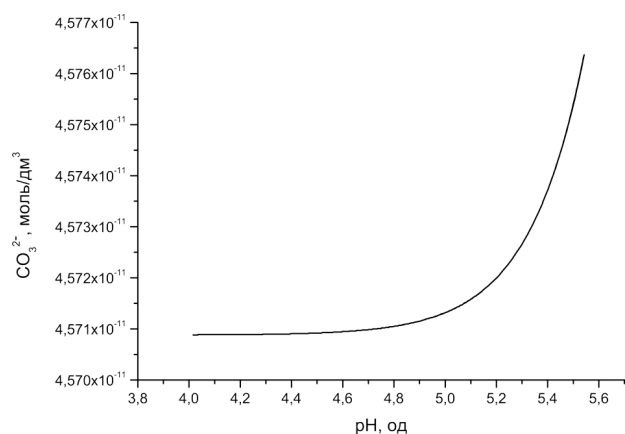


Рис. 5. Залежність концентрації карбонат-іонів від рН

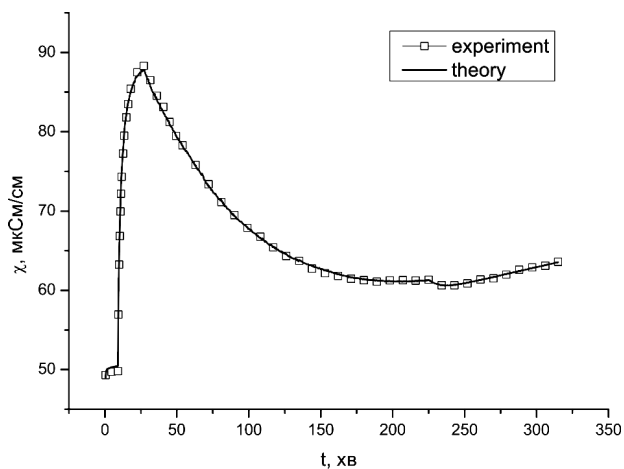


Рис. 6. Експериментальні та розраховані значення електропровідності в процесі сатурації та дегазації CO_2

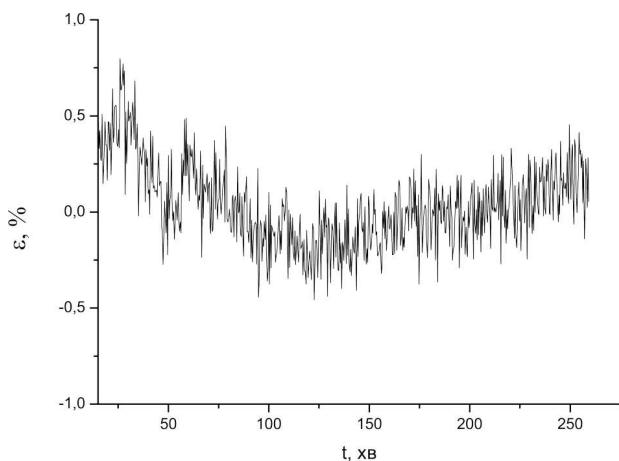


Рис. 7. Відносна похибка електропровідності

нент КВС в електропровідність вуглекислотного розчину дає іон гідрокарбонату. Вміст карбонат-іонів і гідроксил-іонів сумарно не перевищують 0,1%. На рис. 6 показана крива електропровідності, яка була виміряна кондуктометром і значення електропровідності (прямокутники), розраховані за активностями іонів водню, по співвідношенням (11)–(14).

З рис. 6 випливає, що у досліджуваному діапазоні електропровідностей 50–90 мкСм/см розраховані значення електропровідностей адекватно описують зміну електропровідності, поміряну кондуктометром.

На рис. 7 показані залежності нев'язок від часу, які мають динамічний характер. Цілковито мо-

жливо, що нев'язки пов'язані з нерівноважними процесами, як відгук гідрокарбонатної системи на зміну в ній CO_2 . З рис. 7 видно, що відносна похибка між виміряними та розрахованими значеннями не перевищує $\pm 0,5\%$, що є цілком задовільним результатом для вимірювальної техніки, яка використовувалася в даних кондуктометрично-потенціометричних дослідженнях.

5. Висновки

Внесок в електропровідність іонних компонент досліджуваної системи є адитивним і задовольняє закон Кольрауша про незалежність рухливостей окремих іонних компонентів.

Результати досліджень дають можливість стверджувати, що одночасне знаходження потенціометричного і кондуктометричного давачів у гальванічно зв'язаному середовищі, яким є розчини електrolітів, не дає суттєвого (в межах $\pm 0,5\%$) взаємодіючої і, таким чином, дозволяє виконувати комплексне потенціометрично-кондуктометричне вимірювання.

Експериментальні дослідження дали можливість розробити спосіб калібрування кондуктометричного давача, використовуючи розчин із змінним вмістом діоксиду вуглецю як калібрувальний і з допоміжним вимірюванням рН розчину [6].

1. И.Р. Юхновский, М.Ф. Головкин, *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, Київ, 1980).
2. Г.А. Крестов, *Термодинамика процессов в растворах* (Химия, Ленинград, 1984).
3. В.М. Лобо, Прецизионные измерения электропроводности водных растворов электролитов. *Электрохимия*, **27**, вып. **5**, 613 (1991).
4. Б.П. Голубев, П.П. Щербаков, С.Н. Голубев, Уравнение для расчета электропроводности водных растворов и расплавов солей. *Труды МЭИ* (1978).
5. СНиП 2.04.02-84. *Водоснабжение. Наружные сети и сооружения* (Изд. лит по строительству, Москва, 1985).
6. В.З. Кочмарський, В.Р. Гаєвський, *Спосіб калібрування кондуктометричного давача*, Пат. № 10423, Україна, G01N27/06. № U2005 03925, 15.11.2005, Бюл. № 11.
7. С.С. Заводнов, *Карбонатное и сульфидное равновесие в минеральных водах* (Гидрометеорологическое издательство, Ленинград, 1965).
8. Ю.Ю. Лурье, *Справочник по аналитической химии* (Химия, Москва, 1989).

9. В.Р. Гаевський, В.З. Кочмарський, Метрологічні дослідження і випробовування аналізатора водних систем "АЯВС" Збірник статей III наук.-техн. конф. (УДАВГ, Рівне 1997), ч. 5.

Одержано 13.05.14

В.Р. Гаевский

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕКИСЛОТЫ

Резюме

Исследована система $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ с переменным содержанием свободной углекислоты от концентраций, близких к насыщению до равновесных атмосферной. Установлены зависимости концентраций ионных компонент такой системы от pH. Одновременными измерениями электропроводности и pH показано, что вклад ионных компонент карбонатной водной системы в электропроводность аддитивный и удов-

летворяет закону Кольрауша с погрешностью, не превышающей $\pm 0,5\%$.

V.R. Gajevskiy

ELECTRIC CONDUCTIVITY
OF CARBON DIOXIDE AQUEOUS SOLUTIONS

S u m m a r y

The system $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ with the concentration of free carbon dioxide varying from those close to the saturation one to the equilibrium one under environmental conditions has been studied. The dependences of ionic component concentrations on the solution pH are determined. Simultaneous measurements of the electric conductivity and the pH of the solution show that the contributions of ionic components in the carbonate-water system to the electric conductivity of the solution are additive and satisfy the Kohlrausch law with an error not exceeding $\pm 0.5\%$.