

УДК 620.193

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ CO₂ И УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

© Ф.А. Румянцев, С.Е. Синютина, В.И. Вигдорович

Rumyantsev F.A., Sinyutina S.E., Vigdorovitch V.I. The acidic-basic titration of CO₂ and carbonic acid. The article proposes a method of the acidic-basic titration of CO₂, HCO₃⁻ and H₂CO₃.

ВВЕДЕНИЕ

Углекислотная коррозия углеродистой стали наносит существенный ущерб народному хозяйству страны, а определяющая ее кинетика коррозионных процессов, протекающих в условиях подобных воздействий, в значительной мере зависит от концентрации CO₂ в коррозионно-агрессивной среде. Трудно переоценить роль оксида углерода (IV) и как экологически активного компонента атмосферы и гидросферы. Вместе с тем, определение концентрации CO₂ в растворах сопряжено с определенными трудностями.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Для оценки концентрации CO₂ в водных растворах во многих случаях целесообразно использовать метод кислотно-основного титрования (КОТ), однако экспериментальное выполнение анализа встречает значительные трудности. В связи с этим рассмотрим особенности протекающих процессов и связь с ними характера кривой КОТ.

Часто принимается, что равновесие реакции



практически нацело сдвинуто вправо. Нейтрализация H₂CO₃ при выполнении КОТ связана с последовательными реакциями



Соответственно, теоретически на кривой титрования должны наблюдаться две эквивалентные точки. Величины pH растворов в них могут быть легко рассчитаны, а точность полученных значений водородного показателя растворов определяет выбор индикатора. В целом, подобный выбор обуславливается надежностью оценки констант кислотности H₂CO₃ по первой (K₁) и второй (K₂) ступеням диссоциации.

В [1] значения этих констант приняты равными: K₁ = 4,5·10⁻⁷, K₂ = 4,8·10⁻¹¹. Более раннее издание [2] дает K₁ = 4·10⁻⁷, K₂ = 5,6·10⁻¹¹. Наконец, согласно [3], имеем: K₁ = 4,45·10⁻⁷, K₂ = 4,69·10⁻¹¹. Приняв последние значения K_i наиболее точными, оценим величины pH растворов в эквивалентных точках.

$$\text{pH}_1 = 1/2(\text{pK}_1 + \text{pK}_2) = 1/2(6,35 + 10,32); \text{pH}_1 = 8,34.$$

$$\text{pH}_2 = 7 + 1/2\text{pK}_2 + 1/2\lg C_{\text{кислоты}}.$$

Пусть C_{кислоты} равна 0,1 моль/л. Тогда имеем:

$$\text{pH}_2 = 7 + 10,32/2 + 1/2\lg 0,1; \text{pH}_2 = 11,66.$$

Совершенно очевидно, что использовать вторую эквивалентную точку невозможно в силу отсутствия выраженного скачка титрования. Это следует из заимствованной в [1] кривой титрования угольной кислоты (рис. 1). На нем же приведен интервал перехода окраски (ИПО) индикаторов метилоранжа и фенолфталеина. Казалось бы, первая эквивалентная точка лежит в ИПО фенолфталеина и в его присутствии возможно кислотно-основное титрование H₂CO₃. Однако на опыте анализ провести не удастся в силу малой резкости (размытости) скачка титрования. В [1] это объяснено меньшим 10⁴ отношением K₁/K₂, которое принимается авторами равным 0,94·10⁴ [1], 0,7·10⁴ [2] и 0,95·10⁴ [3].

Однако отличие от теоретически разрешающей титрование величины K₁/K₂ ≥ 10⁴ невелико, и этим размытость скачка титрования, на наш взгляд, объяснить нельзя. Альтернативное объяснение следующее. Величина K₁, приведенная выше, является кажущейся [3] и определяется уравнением [4]

$$K_{1,\text{каж}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]}. \quad (2)$$

Видимо, далеко не весь растворенный оксид углерода (IV) переходит в угольную кислоту по реакции (1). Истинная величина K_{1,ист} определяется более строгим соотношением

$$K_{1,\text{ист}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (3)$$

и равна 1,32·10⁻⁴ [3]. Следовательно, pH₁, указанный ранее, не верен и его следует получить из соотношения

$$\text{pH}_1 = (3,88 + 10,32)/2; \text{pH}_1 = 7,1.$$

Так как pT фенолфталеина находится в интервале 8...10 единиц pH, этот индикатор просто не годится для кислотно-основного титрования H₂CO₃. Для этой цели гораздо более подходящим является бромтимоловый

Таблица 1

Концентрация CO_2 в растворе

№ п/п	Концентрация CO_2 (моль/л) в растворе		ΔC , моль/л по данным разных методов
	гравиметрия	титриметрия	
1	0,031	0,026	0,005
2	0,021	0,018	0,003
3	0,029	0,028	0,001
4	0,032	0,026	0,006
5	0,033	0,028	0,005
6	0,029	0,024	0,005
7	0,030	0,025	0,005
8	0,024	0,019	0,005
9	0,028	0,028	0,008
10	0,030	0,027	0,003
11	0,032	0,028	0,004
12	0,024	0,023	0,001
13	0,032	0,026	0,006
14	0,031	0,021	0,010
15	0,032	0,027	0,005
16	0,028	0,027	0,001
17	0,029	0,027	0,002
18	0,029	0,026	0,003
19	0,030	0,025	0,005
20	0,029	0,027	0,002

то есть

$$[\text{CO}_2] / [\text{H}_2\text{CO}_3] \approx 296.$$

Следовательно, концентрация свободного оксида углерода (IV) в водном растворе в 296 раз выше концентрации его связанной формы (H_2CO_3).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная проверка развиваемого подхода проводилась посредством насыщения дистиллированной воды оксидом углерода (IV), получаемым по реакции:



и последующей оценкой концентрации CO_2 в растворе двумя независимыми методами:

1. Гравиметрические измерения.
2. Титрование раствором гидроксида натрия в присутствии бромтимолового синего.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Данные эксперимента приведены в таблице 1.

Согласно статистической обработке по методу малых выборок ($k = 20$), величина абсолютной ошибки единичного результата (ε) может быть получена из соотношения

$$\varepsilon = \tau_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{k}},$$

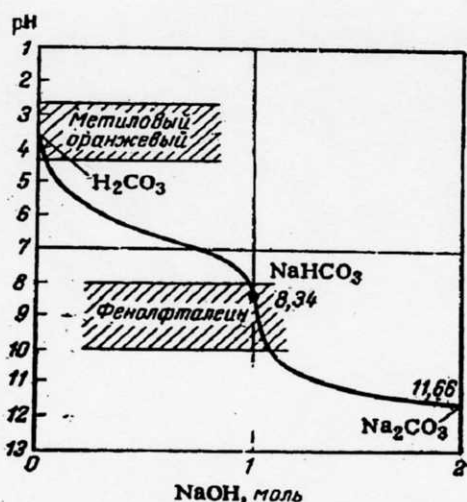


Рис. 1. Кривая кислотно-основного титрования угольной кислоты щелочью по данным [1]. Использована $K_{1, \text{каж}}$

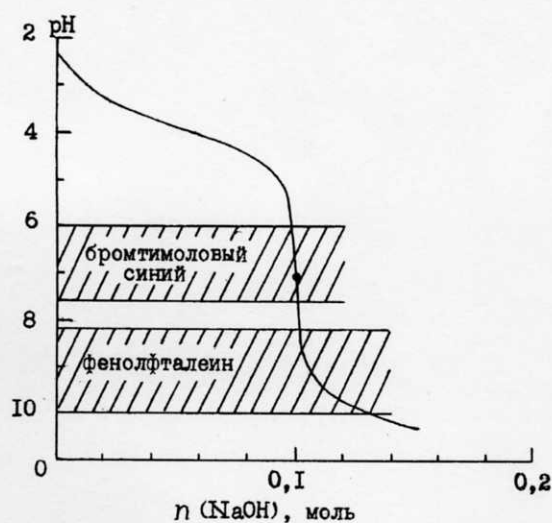


Рис. 2. Кривая кислотно-основного титрования H_2CO_3 щелочью, рассчитанная с учетом истинной величины K_1

синий, переход окраски которого (pT) находится в интервале pH 6,0...7,6. Это нашло отражение на рис. 2, на котором показана рассчитанная нами кривая титрования с учетом $K_{1, \text{ист}}$ и нанесены соответствующие интервалы перехода окраски фенолфталеина и бромтимолового синего.

Перед тем, как перейти к экспериментальной проверке развитых представлений, оценим соотношение

$$[\text{CO}_2] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

в растворе. С этой целью найдем отношение правых и левых частей уравнений (2) и (3).

$$\frac{K_{1, \text{ист}}}{K_{1, \text{каж}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]([\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3])}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]},$$

$$\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} + 1 = 296,6;$$

где τ_α – критерий Стьюдента, S – дисперсия единичного результата, k – число измерений. Оценка приведена при доверительной вероятности 0,95 ($\tau_\alpha = 2,080$). ϵ равна $1,09 \cdot 10^{-3}$. Следовательно, относительная ошибка титриметрического определения CO_2 , найденная из соотношения

$$\frac{\tau_\alpha \cdot \frac{S}{\sqrt{k}}}{\bar{C}_{\text{гравиметрия}}},$$

не превышает 3,7 %.

Таким образом, рассматриваемая методика КОТ может быть использована для суммарной оценки концентрации CO_2 и H_2CO_3 в водных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алексеев В.Н.* Количественный анализ. М.: Химия, 1972. С. 278.
2. Краткий справочник химика / Под ред. Б.В. Некрасова. М.: ГНТИ химической литературы, 1956. С. 375.
3. Справочник химика. М.-Л.: Химия, 1964. Т. 3. С. 80.
4. *Данкверст Г.В.* Газожидкостные реакции. М.: Химия, 404 с.

Поступила в редакцию 14 ноября 2000 г.