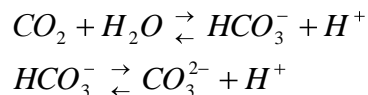


Программированный расчет углекислотного равновесия в воде

Д.т.н., профессор МЭИ [Очков В.Ф.](#)

Журнал [Водоочистка, Водоподготовка, Водоснабжение](#), №8 (20), 2009 г.,

В предыдущей статье цикла [1] был рассмотрен программированный расчет процесса известкования воды – добавления в воду гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что, в частности, приводит к смещению углекислотного равновесия воды:



в «правую» сторону за счет реакции $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ и последующего выпадению из раствора карбоната кальция CaCO_3 и гидрата окиси магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, что снижает щелочность и (побочно) жесткость¹ воды. В предыдущей статье была также затронута тема глобального изменения климата, которую некоторые ученые связывают с повышением концентрации в земной атмосфере парниковых газов, в частности, углекислоты². Споры о причинах и следствиях изменения концентрации CO_2 в земной атмосфере нельзя вести без рассмотрения механизма растворимости CO_2 в воде, в частности, в воде Мирового океана.

Если говорить об основных газах, составляющих земную атмосферу (N_2 , O_2 , CO_2), то нужно подчеркнуть, что углекислый газ не просто растворяется в воде, как азот или кислород³, а вступает с водой в химическое взаимодействие – см. уравнения выше.

Смоделируем и рассчитаем этот процесс!

Задача. В воде растворяют 0,1 моля гидрокарбоната натрия NaHCO_3 и доводят объем раствора до 1 литра. Спрашивается, чему будет равно значение рН такого раствора.

¹ «Клин клином вышибают!» – в воду добавляют кальций для того, чтобы... снизить его концентрацию в воде.

² Научно-политические баталии вокруг проблемы глобального изменения климата для многих затуманивают само понятие «парниковый» эффект. Парник, теплица, оранжерея... Эти слова могут показаться синонимами, но это не совсем так. В парнике температура воздуха повышается за счет искусственного повышения концентрации CO_2 . Из-за этого изменяется баланс лучевого излучения, падающего на землю и отраженного от земли. С углекислотой в парник напускали (топка «по-черному») и CO : в парниках часто угорали («кошки угорелые» из него выскакивали). Оранжерею же просто отапливают.

³ Растворимость этих и других подобных газов в жидкой фазе (в воде, в частности) определяется законом Генри, гласящим, что равновесная концентрация газа в воде пропорциональна парциальному давлению газа над водой.

На рис. 1 показано решение этой задачи в среде инженерного калькулятора Mathcad [2] – рН нашего раствора равно 8,3. Задача сводится к поиску корня системы пяти нелинейных алгебраических уравнений с пятью неизвестными⁴ – молярными концентрациями в воде CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ и OH^- . Уравнение эти такие:

1) ионное произведение воды $\text{H}^+ \cdot \text{OH}^- = K_w$;

2) «первое» углекислотное равновесие $\frac{\text{H}^+ \cdot \text{HCO}_3^-}{\text{CO}_2} = K_1$;

3) второе углекислотное равновесие $\frac{\text{H}^+ \cdot \text{CO}_3^{2-}}{\text{HCO}_3^-} = K_2$;

4) уравнение электронейтральности раствора: $\text{Na}^+ + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + 2 \text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^-$;

5) уравнение баланса в растворе углеродсодержащих молекул и ионов; предполагается, что сумма молярных концентраций углекислого газа, гидро- и карбонат-ионов остается постоянной: CO_2 из воды не уходит в атмосферу и не сорбируется водой из атмосферы, карбонаты не выпадают из раствора и не растворяются в воде (позже мы обсудим обоснованность данного допущения).⁵

На рис. 1 задача о нахождении значения рН раствора гидрокарбоната натрия решается с помощью блока Given (Дано) – Find (Найти). Встроенная в Mathcad функция Find возвращает значение своих аргументов, превращающих алгебраические уравнения, зажатые в блоке Given–Find, в тождества.

⁴ Имена наших неизвестных на рис. 1 заключены в квадратные скобки («химическое» написание переменных и констант). Без этих скобок можно запутаться в плюсах и минусах – которые из них арифметические операторы, а какие – обозначения зарядов ионов!?

⁵ Вода по отношению к твердой фазе CaCO_3 может быть *стабильной*, *агрессивной* или *пересыщенной*. Эти состояния воды в гидрохимии фиксируются через *индекс Ланжелье*. Агрессивная вода растворяет (разрушает) бетонные сооружения, а пересыщенная откладывает накипь в теплообменных аппаратах.

Константы и исходные данные

$$K_w := 10^{-14} \quad K_1 := 10^{-6.3} \quad K_2 := 10^{-10.3}$$

$$\text{NaHCO}_3 := 0.1$$

$$C_T := \text{NaHCO}_3 \quad [\text{Na}^+] := \text{NaHCO}_3$$

Решение системы пяти уравнений STOL := 10^{-7}

Given

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad C_T = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2]$$

Первое приближение

$$\begin{pmatrix} [\text{H}^+] \\ [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{CO}_3^{2-}] \\ [\text{CO}_2] \\ [\text{OH}^-] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 10^{-8} \\ 10^{-3} \\ 10^{-4} \\ 10^{-7} \\ 10^{-6} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} [\text{H}^+] \\ [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{CO}_3^{2-}] \\ [\text{CO}_2] \\ [\text{OH}^-] \end{pmatrix} := \text{Find}([\text{H}^+], [\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_3^{2-}], [\text{CO}_2], [\text{OH}^-]) = \begin{pmatrix} 5.017 \times 10^{-9} \\ 0.098 \\ 9.794 \times 10^{-4} \\ 9.814 \times 10^{-4} \\ 1.993 \times 10^{-6} \end{pmatrix}$$

Ответ

$$\text{pH} := -\log[\text{H}^+] = 8.29956$$

Рис. 1. Решение задачи о значении pH водного раствора через блок Given-Find

Система уравнений, показанная на рис. 1, *нелинейная*. Поэтому она может иметь несколько решений. Кроме того, задача решается *численно*, а не аналитически (символьно – см. ниже рис. 3), что требует первого приближения – см. правый верхний угол на рис. 1. Из-за этого приходится довольствоваться не *точным*, а *приближенным* решением: блок Given-Find не превращает уравнения строго в тождества, а делает отклонение (по модулю) левых и правых частей уравнения меньшим наперед заданной величины 10^{-7} , хранящейся в системной переменной STOL. Из-за этого (первое приближение, которое нужно выбрать «с умом», подбор метода решения⁶, установление значения переменной STOL и др.) данный способ решения задачи ведет себя очень капризно. Стоит, например, слегка изменить исходные данные (задать иную дозу NaHCO_3), как функция Find вернет... отрицательное значение, которое «удовлетворяет» систему уравнений (превращает уравнения в тождества), но не удовлетворяет человека, сидящего за компьютером. Встроенные в Mathcad и другие подобные пакеты средства решения аналитических уравнений и их систем (в частности, блок Given-Find), честно говоря, довольно слабые, и эта слабость вызвана, главным образом, их универсальностью. Разработчики пакетов замахнулись на решение широкого круга задач в их общей

⁶ Если на слове Find (см. рис. 1) в среде Mathcad нажать правую кнопку мыши, то выпадет список методов решения, из которого можно выбрать нужный. Знать бы еще при этом, какой метод тут более подходит!?

постановке без учета специфики некоторых частных случаев. А из них – из частных случаев, как правило, и состоит реальная расчетная практика. Наша задача – прекрасная иллюстрация этого тезиса. Можно сказать и по-другому, более категорично. Встроенные средства Mathcad да и других математических программ⁷ годятся для решения несложных учебных задач, задач демонстрационного или вспомогательного плана, возникающих по ходу решения основной. Но при решении серьезных задач практического плана эти средства часто дают сбой или, что намного хуже, неправильный ответ.

Решение нашей задачи сводится, повторяем, к поиску корня системы пяти нелинейных алгебраических уравнений. Пять уравнений остаются при предельном упрощении задачи. Если же в задачу не вводить упрощения и допущения⁸, то она может вылиться в несколько десятков уравнений и неравенств (ограничений). Блок Given-Find может не справиться с задачей о значении рН буферного раствора даже в ее простейшем варианте. Не помогут тут ни смена значений первых приближений, ни системных переменных, ни других установок (см. выше). Решение этой проблемы (ахиллесова пята всех математических пакетов) состоит в отказе от универсального встроенного решателя и переход к созданию индивидуальных расчетных методик, предназначенных для решения конкретных задач. На рис. 2 показано, как задача о значении рН буферного раствора решается *методом половинного деления* [3]: задаются граничные значения рН ([1, 14]), а далее этот интервал делится пополам ($pH = (pH_1 + pH_2) / 2$) и ведутся приближения к решению до тех пор, пока (while) не будет достигнута нужная точность расчета.

Кстати о точности. Беда блока Given-Find в том, что точность расчета, хранимая в переменной SOL, одинаково прилагается ко всем уравнениям системы, зажатым между ключевым словом Given и функцией Find. В реальной же задачах у разных уравнений должна быть разная степень приближения их к тождествам, в которые в принципе должны превращаться уравнения при постановке в них найденных функцией Find значений неизвестных. Уравнения можно постараться «уравнять» по отношению к переменной SOL, введя в них *нормирующие множители*. Но и после этого, повторяем, все равно очень часто приходится отказываться от встроенных средств и прибегать к разработке индивидуальных расчетных методик.

⁷ Этот тезис относится не только к встроенным средствам решения аналитических уравнений и их систем, но и к средствам решения других задач – оптимизация, решение дифференциальных уравнений и прочее. Мы об этом поговорим в следующих сериях нашего сериала, пардон, в следующих статьях нашей серии статей.

⁸ Одно из них такое: активность ионов равна концентрации ионов. В предыдущей статье о расчете известкования мы учитывали этот фактор.

Константы и исходные данные

$$K_w = 10^{-14} \quad K_1 = 10^{-6.3} \quad K_2 = 10^{-10.3} \quad \text{NaHCO}_3 := 0.1 \quad C_T := \text{NaHCO}_3 \quad [\text{Na}^+] := \text{NaHCO}_3$$

$$\begin{pmatrix} [\text{H}^+] \\ [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{CO}_3^{2-}] \\ [\text{CO}_2] \\ [\text{OH}^-] \end{pmatrix} := \begin{cases} \text{pH}_1 \leftarrow 1, \text{pH}_2 \leftarrow 14 \\ \text{while } \text{pH}_2 - \text{pH}_1 > 0.00001 \\ \text{pH} \leftarrow \frac{\text{pH}_2 + \text{pH}_1}{2}, [\text{H}^+] \leftarrow 10^{-\text{pH}}, [\text{OH}^-] \leftarrow \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \\ [\text{CO}_3^{2-}] \leftarrow \frac{C_T \cdot K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} \\ [\text{HCO}_3^-] \leftarrow \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{K_2}, [\text{CO}_2] \leftarrow \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{K_1} \\ \Sigma \text{Kt} \leftarrow [\text{H}^+] + [\text{Na}^+], \Sigma \text{An} \leftarrow [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \\ \text{if } (\Sigma \text{Kt} > \Sigma \text{An}, \text{pH}_1 \leftarrow \text{pH}, \text{pH}_2 \leftarrow \text{pH}) \\ \left([\text{H}^+] \quad [\text{HCO}_3^-] \quad [\text{CO}_3^{2-}] \quad [\text{CO}_2] \quad [\text{OH}^-] \right)^T \leftarrow \text{Транспонирование матрицы} \end{cases} = \begin{pmatrix} 5.017 \times 10^{-9} \\ 0.098 \\ 9.794 \times 10^{-4} \\ 9.814 \times 10^{-4} \\ 1.993 \times 10^{-6} \end{pmatrix}$$

pH := -log[H⁺] = 8.29956 Ответ

Рис. 2. Решение задачи о pH водного раствора методом половинного деления

В программе, показанной на рис. 2, не ясна только формула, по которой рассчитывается концентрация карбонат-ионов CO_3^{2-} . Эту формулу несложно вывести вручную. Но мы заставим это сделать пакет Mathcad, задействовав его символьную математику⁹. На рис. 3 показано, как в исходном уравнении баланса углеродосодержащих соединений ($C_T = \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2$) ведется подстановка (оператор substitute), а затем уравнение решается (solve) относительно переменной CO_3^{2-} . Полученная через эти преобразования формула была вставлена в программу, показанную на рис. 2.

<p style="color: blue;">Уравнение сохранения углеродсодержащих ионов и молекул</p> $C_T = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2]$	$\text{substitute}, [\text{CO}_2] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{K_1}$ $\text{substitute}, [\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{K_2} \rightarrow \frac{C_T \cdot K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2}$ $\text{solve}, [\text{CO}_3^{2-}]$	<p style="color: blue;">Найденное решение</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------

Рис. 3. Символьная математика Mathcad решает уравнение

Программа расчета значения pH водного раствора, показанная на рис. 2, была доработана и открыта в Интернете для интерактивного использования – см. рис. 4.

⁹ Численная математика оперирует численными значениями, хранящимися в переменных, а символьная – самими переменными (символами).

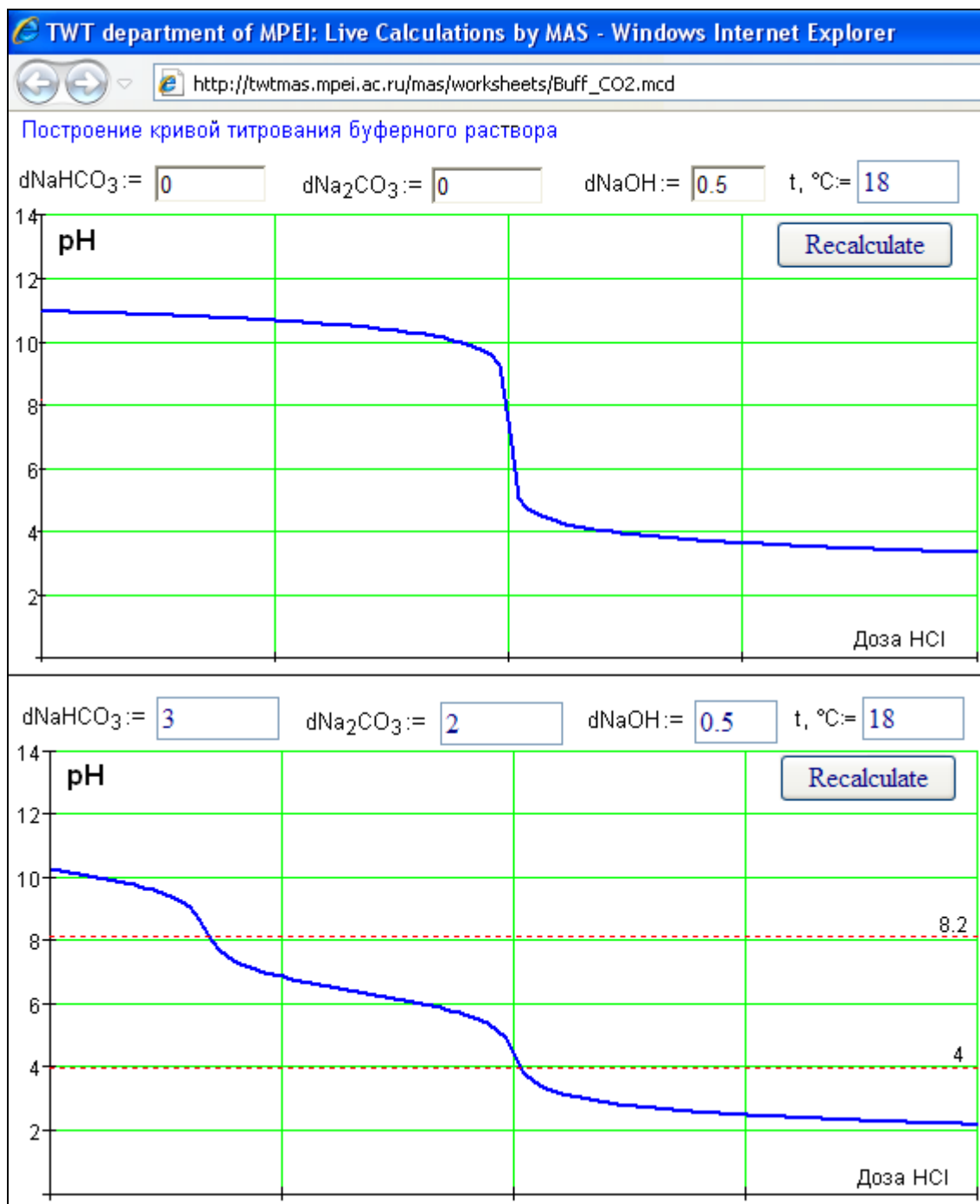


Рис. 4. Сайт для построения кривых титрования

Открыв сайт, показанный на рис. 4, посетитель может построить *кривую титрования воды*, в которую добавлено разное количество гидрокарбоната и карбоната натрия, а также едкого натра. Эти реагенты повышают значение рН воды, которое затем снижают дозированием соляной кислоты.

Первый график на рис. 4 – это типичная кривая титрования небуферного раствора, значение которого резко меняется при добавлении единственной капли соляной

кислоты¹⁰. На втором графике значение рН при добавлении серной кислоты меняется не так резко (и в этом «фокус» буферности водных растворов): на графике в районе рН ≈ 8 и рН ≈ 4 видны два относительно плавных перехода (англ. buffer, от buff смягчать удар). Суть этих переходов можно уяснить с помощью анимационного клипа, показанного на рис. 5.

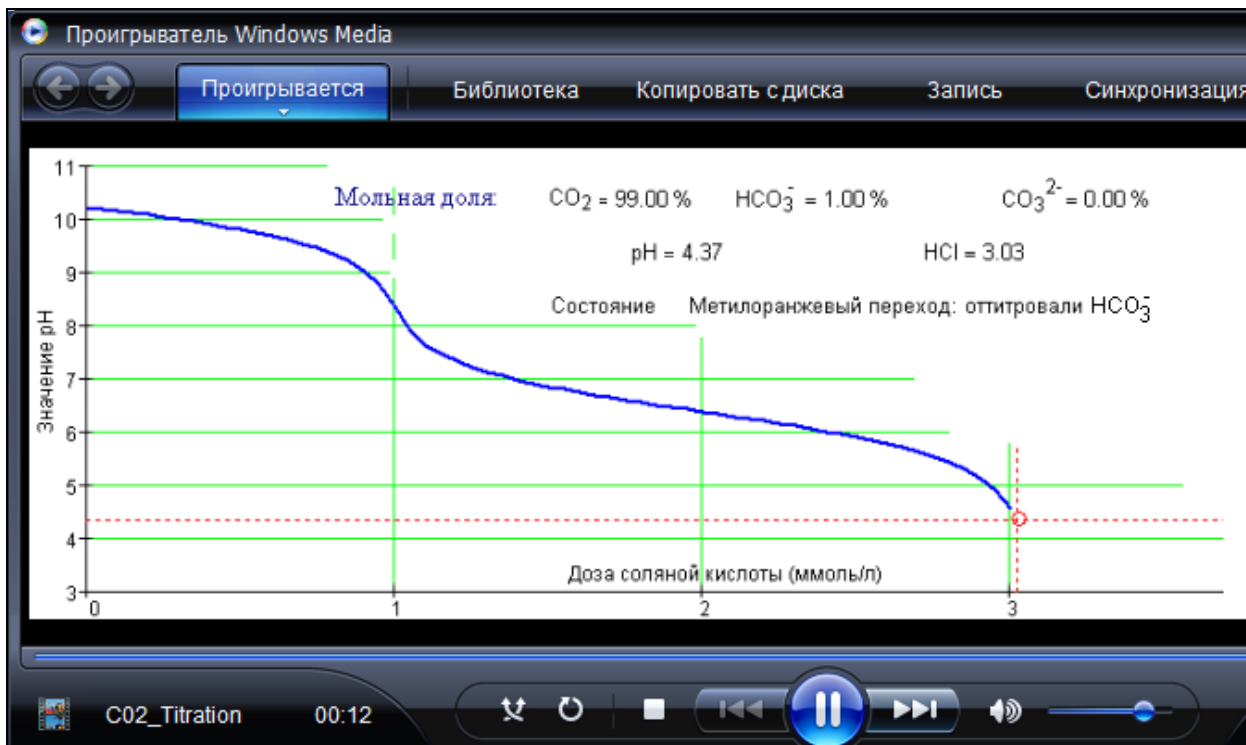


Рис. 5. Анимационный клип процесса титрования буферного раствора

Этот клип можно скачать с сайта, показанного на рис. 4. С помощью этого клипа можно «оживить» вторую кривую, показанную на рис. 4, и видеть, как меняется содержание CO_2 , HCO_3^- и CO_3^{2-} в воде в зависимости от дозы соляной кислоты (от значения рН). На рис. 5 зафиксирован момент, когда значение рН более-менее резко падает («метилоранжевый переход») из-за того, что были оттитрованы гидрокарбонаты и в воде остался один углекислый газ. Ранее (рН ≈ 8) были оттитрованы карбонаты («фенолфталеиновый переход»¹¹).

Буферность воды природных водоемов проявляется в частности в том, что сброс в них кислых стоков не приводит к резкому снижению значения рН. Буферностью, увы, не обладают чистые капли дождя, что приводит к резкому понижению рН в них при сорбции загрязнений атмосферы (проблема кислотных дождей). Буферности почти нет в чистой воде Байкала, что определяет ранимость этого уникального озера при сбросе в него стоков. С буферностью сталкиваешься когда, например, набираешь текст или

¹⁰ На этом явлении основаны многочисленные методы титриметрического анализа воды, ручного или автоматического с использованием разного рода титраторов [4]

¹¹ На сайте, поддерживающем книгу [5], есть расчетная страница, с помощью которой можно выбрать индикаторы для тех или иных переходов в водных растворах.

макетировать книгу на компьютере. В абзац вставляются дополнительные слова, а его длина не меняется. И только когда "буферность" абзаца исчерпана, его конец резко перескакивает на новое место – когда буферность воды исчерпана, значение pH также «резко перескакивает на новое место».

Часто можно слышать, что «человек на 70% состоит из воды». Это не совсем так! Правильнее будет утверждать, что человек на 70% состоит из *буферных физиологических водных растворов*. Кровь человека, лимфа, слюна, моча и др. жидкости в той или иной степени обладают буферностью, что помогает человеку сглаживать и отражать «удары судьбы» – вспомним бампер нашего автомобиля, служащий буфером при ударах.

На сайте книги [5 http://twf.mpei.ac.ru/ochkov/VPU_Book_New/analyst/index.html] можно найти страницы с интерактивным построением кривых титрования других буферных водных систем: водного раствора фосфорной кислоты и ее солей (ее дозируют в барабанные котлы в целях перевода накипеобразования карбоната кальция в шламообразование¹²), водного раствора борной кислоты и ее солей (она используется в водо-водяных энергетических реакторах (ВВЭР) для «мягкого» регулирования активности реактора; когда ядерное топливо выгорает, то это компенсируют снижением концентрации борной кислоты в воде первого контура ВВЭР; саму же кислоту «компенсируют» NaOH или KOH¹³).

Литература:

1. Очков В.Ф. [Программированный расчет известкования и коагуляции воды](#) // Водочистка, Водоподготовка, Водоснабжение №7 (18) 2009
2. Мартынова О.И., Никитин А.В., Очков В.Ф. Водоподготовка: [Расчеты на персональном компьютере](#). М.: Энергоатомиздат, 1990
3. Очков В.Ф. [Mathcad 14 для студентов и инженеров: русская версия](#). БХВ-Петербург, 2009
4. Кулешов В.Н., Меньшикова В.Л., Морыганова Ю.А., Очков В.Ф., Федосеев Б.С. [Химический анализ в теплоэнергетике. Титриметрический и гравиметрический методы анализа](#). М.: Изд-во МЭИ, 2004
5. Копылов А.С., Очков В.Ф., Чудова Ю.В. Процессы и аппараты передовых технологий водоподготовки и их программированные расчеты. М.: Издательский дом МЭИ, 2009

¹² Фосфаты, кстати, «активно дозируют» в стиральные порошки, чтобы уберечь стиральные машины от накипи (этой рекламой «достали» по телевизору).

¹³ Аббревиатуру ВВЭР поэтому правильнее расшифровывать так: Воднорастворно-Водяной Энергетический Реактор.