

文章编号:1001-4810(2011)02-0128-04

温度对水中碳酸平衡的影响浅析

闫志为^{1,2}, 刘辉利^{1,2}, 陶宗涛¹

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 2. 广西环境工程与保护评价重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要:本文通过理论分析和计算探讨了0~100℃范围内不同温度下的碳酸平衡问题,分析了H₂CO₃^{*}、HCO₃⁻和CO₃²⁻三种碳酸在不同温度和pH条件下的水中所占比例及分布规律。认为0~100℃范围内pH₀在8.60~8.22之间变化,变化范围较小;三种碳酸在不同温度下随pH变化过程中所占比例存在差异,但差异也不大;在0~100℃范围内不管温度高低,均表现出酸性水中H₂CO₃^{*}占优势,碱性水中CO₃²⁻占优势,偏酸、偏碱及中性水中HCO₃⁻占优势;在较低pH下由于水中CO₃²⁻含量很少,因此用常规方法一般是难以检测到的。

关键词:温度;碳酸平衡;岩溶

中图分类号:O642.4⁺3;P59

文献标识码:A

0 引言

在岩溶和岩溶水研究中经常涉及到碳酸平衡问题,游离碳酸、重碳酸根和碳酸根三种碳酸随pH值的变化在水中所占比例问题也成为岩溶与水文地质工作者关注的问题。笔者查阅了许多文献,上述三种碳酸在水中随pH值的变化分配只有25℃时的详细分析,常温条件下三种碳酸在水中的分配比例均是定性描述,而在较高温度条件的情况则无论及。那么在除25℃以外特别是较高温度下三种碳酸在水中如何分配呢?本文试图对此进行分析。

1 关于碳酸平衡的现代水化学基本理论

根据现代水化学理论,水中的碳酸以三种化合形态存在^[1-3],即:

①游离碳酸,它以溶解的CO₂(aq)和H₂CO₃两种形态存在,习惯上记为“H₂CO₃^{*}”,也就是说H₂CO₃^{*}=H₂CO₃(aq)+CO₂(aq)。实际上,水中以CO₂(aq)(即游离CO₂)为主,H₂CO₃(aq)比CO₂(aq)少得多,一般只占其总和的几分之一(25℃时,

$$[\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})]/[\text{CO}_2(\text{aq})]=10^{-2.8}[\text{4}]。$$

②重碳酸根,即HCO₃⁻,是天然水中的主要阴离子之一。

③碳酸根,即CO₃²⁻。

天然水中碳酸的一个重要来源是大气中的CO₂气体溶于水,其反应如下:



联合(1)和(2)式,则

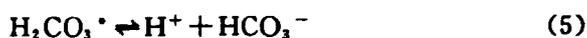


按现代水化学理论和惯例^[1], (3)式可表达为

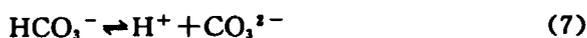
$$K_{\text{CO}_2}=\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{p_{\text{CO}_2}} \quad (4)$$

式中,K_{CO₂}为CO₂溶解的平衡常数。

碳酸(H₂CO₃^{*})为二元弱酸,可进行二级离解



$$K_1=\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \quad (6)$$



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

基金项目:广西自然科学基金项目(桂科自0991249)

第一作者简介:闫志为(1963-),男,教授,长期从事岩溶、水文地球化学与水文地质等方面的教学和科研工作。E-mail:zhiweiyuan@tom.com 或 yzw@glite.edu.cn.

收稿日期:2011-03-22

式中, K_1 为游离碳酸一级离解的平衡常数; K_2 为 HCO_3^- 离解的平衡常数。

设 DIC 为水中总溶解无机碳的浓度(mol/L), 则 $\text{DIC} = (\text{H}_2\text{CO}_3^*) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{2-})$ (9)

在假设浓度等于活度的条件下, 据(6)、(8)及(9)式联合整理, 得^[1,3]

$$\alpha_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / \text{DIC} = \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2}\right)^{-1} \times 100\% \quad (10)$$

$$\alpha_1 = [\text{HCO}_3^-] / \text{DIC} = \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}\right)^{-1} \times 100\% \quad (11)$$

$$\alpha_2 = [\text{CO}_3^{2-}] / \text{DIC} = \left(1 + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2}\right)^{-1} \times 100\% \quad (12)$$

式中, α_0 、 α_1 和 α_2 分别为 H_2CO_3^* 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 所占碳酸(DIC)的百分数。

采用相关热力学数据, 据(10)、(11)和(12)式的在 25 °C 和不同 pH 值条件下的计算结果, 可绘制出图 1, 并得出如下结论^[1];

在 25 °C 条件下, 酸性水中 H_2CO_3^* 占优势, 碱性水中 CO_3^{2-} 占优势, 偏酸、偏碱及中性水中 HCO_3^- 占优势。其中 pH=8.34 时, 是一个有意义的分界点, 定为 pH_0 , 此时, HCO_3^- 达最高值, 占 DIC 的 97.987 7%, 而 H_2CO_3^* 含量甚微, 仅占 DIC 的 1%, CO_3^{2-} 含量也甚微, 也仅占 DIC 的 1%。通常我们研究的天然水多为接近 25 °C 的常温环境, 因此, 常温下常规的分析方法不能检出水中的 CO_3^{2-} 含量, 这也就是为什么一般天然水的主要离子中没有 CO_3^{2-} 的原因。所以, 常温下它是检查分析结果可靠性的一个标志。如若水的 pH 小于此值, 分析结果中出现 CO_3^{2-} , 则其结果不可靠, 不是 CO_3^{2-} 测量有误, 就

是 pH 值测量有误。

2 水中不同温度条件下的碳酸平衡

为了探讨不同温度下(本文只探讨 0~100 °C 的温度范围)的碳酸平衡问题, 分析 H_2CO_3^* 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 三种碳酸在不同温度和 pH 条件下的水中所占比例及分布规律, 须解决三种碳酸在不同温度下的离解平衡常数, 即 K_1 、 K_2 。由于从前人文献中难以得到系统完善的实验数据, 笔者首先就前人对此问题的论述进行分析。前人已经得出了 0~30 °C (每 5 °C 有一组数据) 条件下系统完善的 K_1 、 K_2 (Garrel and Christ, 1956; Langmuir, 1971)^[1], 其它温度下的实验数据难以找到。但 Appelo 和 Postma 的文献^[2]中推荐了 K_1 、 K_2 与温度之间的统计公式^[1,5];

$$\lg K_1 = -356.3094 - 0.06091964T + 21834.37/T + 126.8339 \lg T - 1684915/T^2 \quad (13)$$

$$\lg K_2 = -107.8871 - 0.03252849T + 5151.79/T + 38.92561 \lg T - 563713.9/T^2 \quad (14)$$

以上二式中, T 为绝对温度, 单位为 K, 它和摄氏温度 t (°C) 的换算关系为 $T = t + 273.15$ 。

此外, 通过范特霍夫 (Van't Hoff) 经验公式 ($\lg K_2 = \lg K_1 - \frac{\Delta H_r}{2.3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$) 也可以插值获得 K_1 、 K_2 该两个平衡常数。

笔者通过上述两种方法分别计算了不同温度下的 K_1 、 K_2 , 发现用(13)、(14)式算得的数据与仅有的一些实验数据非常接近。笔者将此两种方法所获数据与当前认知度很高的 PHREEQC 软件所采用的数据对比, 发现与用(13)、(14)式算得的数据也极为接近。故本文在分析过程中采用(13)、(14)式计算不同温度下的平衡常数 K_1 、 K_2 , 计算结果如表 1 所示。

表 1 0~100 °C 各种碳酸离解的平衡常数
Tab. 1 Equilibrium constant of each carbonate dissociation at 0~100 °C

$t / ^\circ\text{C}$	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$	$t / ^\circ\text{C}$	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$
0	-6.579	-10.629	55	-6.286	-10.157
5	-6.516	-10.554	60	-6.290	-10.144
10	-6.463	-10.488	65	-6.298	-10.134
15	-6.419	-10.428	70	-6.308	-10.128
20	-6.382	-10.376	75	-6.322	-10.125
25	-6.352	-10.329	80	-6.338	-10.126
30	-6.328	-10.288	85	-6.357	-10.129
35	-6.310	-10.252	90	-6.378	-10.135
40	-6.297	-10.222	95	-6.401	-10.144
45	-6.289	-10.196	100	-6.427	-10.155
50	-6.286	-10.174			

注, $\text{p}K = -\lg K$ 。

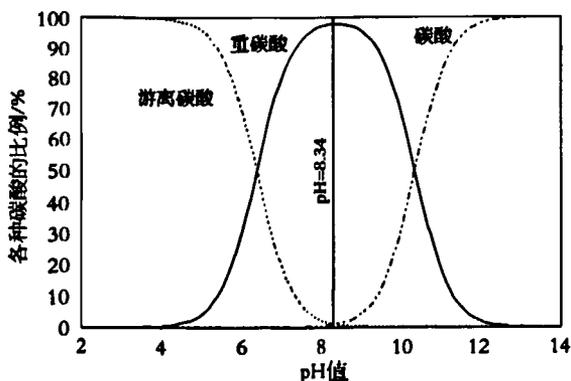


图 1 25 °C 三种碳酸随 pH 变化曲线

Fig. 1 Curve of the proportion of three carbonic acids with pH at 25 °C

将表1中各种温度条件下的三种平衡常数分别代入(10)、(11)和(12)式,并给定不同pH值,算得不同温度和pH值条件下三种碳酸的分配比例数值。由于这些数据量较大,本文只列出计算所得的不同温度下 pH_0 和相应三种碳酸所占的比例 α_0 (游离碳酸)、 α_1 (重碳酸)、 α_2 (碳酸),如表2所示。

表2 0~100℃下水中三种碳酸的 pH_0 及其相应比例
Tab.2 The pH_0 and the proportion of three carbonic acids in water at 0~100℃

温度	pH_0	三种碳酸所占比例/%		
		α_0 (游离碳酸)	α_1 (重碳酸)	α_2 (碳酸)
0	8.60	0.9343	98.1468	0.9189
5	8.54	0.9291	98.1217	0.9492
10	8.48	0.9439	98.0928	0.9632
15	8.42	0.9779	98.0603	0.9618
20	8.38	0.9846	98.0252	0.9902
25	8.34	1.0071	97.9877	1.0052
30	8.31	1.0212	97.9482	1.0306
35	8.28	1.0496	97.9069	1.0435
40	8.26	1.0667	97.8645	1.0689
45	8.24	1.0961	97.8209	1.0830
50	8.23	1.1118	97.7769	1.1113
55	8.22	1.1382	97.7321	1.1296
60	8.22	1.1485	97.6873	1.1642
65	8.22	1.1680	97.6423	1.1897
70	8.22	1.1963	97.5977	1.2060
75	8.22	1.2338	97.5530	1.2132
80	8.23	1.2510	97.5090	1.2401
85	8.24	1.2760	97.4652	1.2588
90	8.26	1.2787	97.4222	1.2991
95	8.27	1.3176	97.3806	1.3019
100	8.29	1.3332	97.3392	1.3277

根据计算结果可得出如下结论:

①不管温度高低(0~100℃范围内),均表现出酸性水中 $H_2CO_3^*$ 占优势,碱性水中 CO_3^{2-} 占优势,偏酸、偏碱及中性水中 HCO_3^- 占优势的规律。但 HCO_3^- 达到最高值点的 pH_0 却不同。从表2可看出0℃时的 pH_0 为8.60,然后随着温度升高 pH_0 逐渐降低,当温度升高到55℃时, pH_0 降为最低值8.22;随着温度继续升高直到75℃,即55~75℃范围内 pH_0 保持这个最低值8.22;此后,随着温度升高 pH_0 则有小幅增大,到100℃时增大到8.29。

②虽然 pH_0 随温度有所变化,但变化幅度并不大, pH_0 的变化范围为8.60~8.22之间,最大值和最小值之差只有0.38个pH值单位。25℃时的 $pH_0=8.34$ 则位于这个最大值和最小值之间。

③随着温度升高 pH_0 点时的 HCO_3^- 所占比例(即最大 HCO_3^- 比例)逐渐降低,但幅度很小。0℃时 HCO_3^- 所占比例最大,为98.1468%,100℃时所占比例最小,为97.3392%,二者只相差0.8个百分点。

④随着温度升高 pH_0 点时的 $H_2CO_3^*$ 和 CO_3^{2-} 所占比例均逐渐增高,但幅度也很小,其变化范围分别为0.9343~1.3332%和0.9189~1.3277%。

⑤虽然三种碳酸在不同温度下随pH变化过程中所占比例及其 pH_0 均存在差异,但与25℃条件下相比变化并不显著。也就是说,不管温度高低,在较低pH下的水中 CO_3^{2-} 的含量用常规方法也是检测不到的。

值得提出的是,在天然状态下,伴随着温度的变化,压力也常常是变化的。前人认为在地壳浅部几百米深度内,流体压力变化对平衡常数K值影响很小,可忽略不计^[1]。

3 结论

(1)通过上述分析认为,0~100℃范围内 pH_0 在8.60~8.22之间变化,变化范围较小;三种碳酸在不同温度下随pH变化过程中所占比例存在差异,但差异也不大;在0~100℃范围内不管温度高低,均表现出酸性水中 $H_2CO_3^*$ 占优势,碱性水中 CO_3^{2-} 占优势,偏酸、偏碱及中性水中 HCO_3^- 占优势;在较低pH下由于水中 CO_3^{2-} 含量很少,常规方法难以检测到。

(2)本文解释了不同温度下三种碳酸在水中的分配比例问题、碳酸平衡问题,为人们研究不同温度下的碳酸平衡问题提供了一定数据依据,对岩溶与岩溶水的理论研究和应用具有一定意义。

参考文献

- [1] 沈照理,朱宛华,钟佐桑.水文地球化学基础[M].北京:地质出版社.1993.5:8-19.
- [2] Appelo, C A J, Postma D. Geochemistry, Groundwater and Pollution[M]. AA Balkema, Rotterdam. 1994:90-95,488.
- [3] W.斯塔姆,J. J.摩尔根著.汤鸿霄等译.水化学[M].北京:科学出版社.1987.4:129-133.

- [4] 何燧源,金云云,何方编著. 环境化学(第三版)[M]. 上海:华东理工大学出版社, 2000. 12:59.
- [5] Nordstrom D K, Plummer L N, Langmuir D, et al. Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and

their limitation [C]// Melchior D C and Basset R L (eds), Chemical modeling of aqueous system II. ACS Symp. Ser. 1990, 416, 398-413.

Temperature effect on carbonic acid balance in water

YAN Zhi-wei^{1,2}, LIU Hui-li^{1,2}, TAO Zong-tao¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China;

2. The Guangxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Protection and Assessment, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: Carbonic acid balance at 0~100 °C is studied based on theoretical analysis and calculation. Proportion and distribution of H_2CO_3^* , HCO_3^- and CO_3^{2-} in water at different temperature and pH value are elucidated. It is believed that the pH_0 ranges slight, between 8.60~8.22 within 0~100 °C, and that the proportion of three carbonates accounting for different ratios with the changes of the pH, but the difference is small. At any temperature between 0 °C and 100 °C, H_2CO_3^* dominates in acidic water, while CO_3^{2-} in alkaline water and HCO_3^- in low acidic, low alkaline and neutral water. It is difficult for CO_3^{2-} determination with traditional method for its low concentration under low pH value.

Key words: temperature; carbonic acid balance; karst

《中国岩溶》编校质量再创佳绩

编校是促使作者文字作品规范化、社会化必不可少的工作,也是保证书刊质量的极其重要的环节。在物质诱惑力越来越大的今天,由于一些编校工作人员的社会责任感淡化,图书编校质量已成为了出版界一个突出的问题,严重地影响了图书的阅读效果。为进一步加大报刊出版质量管理力度,提高报刊的编校质量水平,促进报刊业的健康发展,广西新闻出版局去

年下半年组织有关专家对广西的 23 种专业类报纸、17 种高等院校学报和 47 种自然科学学术期刊进行了严格的编校质量检查。根据最近公布的结果,《中国岩溶》是本次受检的 87 种报刊中编校质量问题最少的期刊之一,差错率仅为万分之零点二六。而之前的 2005 年检查,《中国岩溶》的编校质量也属优秀,差错率为万分之一点九六。

《中国岩溶》编辑部

2011 年 4 月 18 日