ЧАСТНОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ КОЛЛЕДЖ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

ЛЕКЦИЯ 4. ТЕМА 1.4. ВОДА.РАСТВОРЫ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

1. Вода

Вода — оксид водорода, простейшее устойчивое соединение водорода с кислородом, химическая формула H_2O. Молекула воды имеет угловое строение: два атома водорода образуют с атомом кислорода угол 104,5°. Связь O—H ковалентная полярная: кислород, как более электроотрицательный элемент, смещает к себе общую электронную пару, вследствие чего на атоме кислорода возникает частичный отрицательный заряд, а на атомах водорода — частичные положительные заряды. Молекула воды — диполь, и именно дипольность определяет её уникальные свойства как растворителя.

В чистой воде, помимо нейтральных молекул, в ничтожном количестве существует процесс самоионизации: две молекулы воды образуют ион гидроксония H_3O^+ и гидроксид-ион OH^-. Ионному произведению воды отвечает константа $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ при 25 °C, что соответствует нейтральной среде (pH = 7).

Физические свойства воды аномальны: высокая температура кипения (100 °C) и плавления (0 °C), аномально высокая теплоёмкость, уменьшение плотности при замерзании — всё это следствие водородных связей между молекулами.

2. Растворы. Растворение. Вода как растворитель

Раствор — гомогенная (однородная) система, состоящая из растворителя, растворённых веществ и продуктов их взаимодействия. Наиболее распространён растворитель — вода; водные растворы имеют первостепенное значение в химии, биологии и технике.

Растворение — сложный физико-химический процесс. При внесении вещества в воду полярные молекулы воды ориентируются вокруг частиц растворяемого вещества и разрушают связи между ними. Выделяют три стадии:

1. разрушение структуры растворяемого вещества (процесс эндотермический);
2. разрушение структуры растворителя, образование «полостей» для частиц растворённого вещества (эндотермический);
3. взаимодействие молекул воды с частицами растворённого вещества — гидратация (экзотермический).

Тепловой эффект растворения равен сумме эффектов этих стадий и может быть как положительным, так и отрицательным: растворение нитрата аммония сопровождается охлаждением раствора, а растворение гидроксида натрия — значительным разогревом. Кристаллогидраты — продукты присоединения воды к солям (например, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — медный купорос) — наглядное доказательство химического взаимодействия воды с растворённым веществом.

3. Растворимость веществ. Классификация растворов

Растворимость — способность вещества растворяться в данном растворителе; количественно её характеризуют растворимостью — массой вещества, насыщающего 100 г воды при данной температуре (г/100 г H_2O).

По содержанию растворённого вещества различают растворы:

• **ненасыщенный** — концентрация вещества меньше его растворимости; при добавлении вещества оно растворяется;

• **насыщенный** — раствор, находящийся в динамическом равновесии с избытком растворяемого вещества; скорость растворения равна скорости кристаллизации;

• **пересыщенный** — раствор, содержащий больше растворённого вещества, чем отвечает его растворимости при данной температуре. Пересыщенные растворы термодинамически неустойчивы: при внесении затравки (кристаллика, тряски) избыток вещества мгновенно кристаллизуется.

4. Зависимость растворимости от различных факторов

Растворимость определяется природой растворяемого вещества и растворителя и условиями процесса.

Влияние природы веществ. Эмпирическая закономерность «подобное растворяется в подобном»: полярные и ионные соединения хорошо растворяются в полярных растворителях (вода), неполярные — в неполярных (бензол, тетрахлорметан). Ионные кристаллы (NaCl, KNO_3) растворимы в воде; неполярные органические соединения (бензин, парафин) в воде практически нерастворимы.

Влияние температуры.

• *Твёрдые вещества*: с ростом температуры растворимость большинства солей увеличивается (KNO_3 — резко, NaCl — слабо); растворимость некоторых соединений ($Ca(OH)_2$, Li_2CO_3) с нагреванием уменьшается.

• *Газы*: растворимость газов в жидкостях с повышением температуры уменьшается, так как процесс растворения газа экзотермичен (растворение отдаёт теплоту). Этим объясняется образование пузырьков воздуха при кипячении воды и ухудшение растворимости кислорода в тёплой воде, опасное для водных организмов.

• *Жидкости*: различают неограниченно смешивающиеся жидкости (вода и этанол), ограниченно растворимые (вода и диэтиловый эфир) и практически нерастворимые (вода и ртуть). Взаимная растворимость жидкостей обычно растёт с температурой.

Влияние давления существенно только для газов: подчиняясь закону Генри, растворимость газа пропорциональна его парциальному давлению над жидкостью. Так, при открывании бутылки газированной воды давление падает, и растворённый CO_2 выделяется в виде пузырьков.

5. Массовая доля растворённого вещества

Количественный состав раствора выражают массовой долей растворённого вещества — отношением массы растворённого вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%, \qquad m_{\text{р-ра}} = m_{\text{в-ва}} + m_{\text{воды}}$$

Поскольку плотность разбавленных водных растворов близка к 1 г/мл, на практике массовую долю часто выражают в граммах вещества на 100 г (или мл) воды. Наряду с массовой долей применяют молярную концентрацию:

$$c = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}\ (\text{моль/л}), \qquad n = \frac{m}{M}$$

6. Электролиты и неэлектролиты

По способности проводить электрический ток в растворах и расплавах все вещества делят на две группы. **Электролиты** — вещества, растворы (или расплавы) которых проводят электрический ток: кислоты, основания, соли. **Неэлектролиты** — вещества, растворы которых не проводят ток: сахароза, глюкоза, спирты, большинство органических соединений.

Проводимость растворов обусловлена движением заряженных частиц — ионов, поэтому электролиты в растворах диссоциируют на ионы.

7. Электролитическая диссоциация

Электролитическая диссоциация — распад электролита на ионы при растворении в воде (или в расплаве). Теорию электролитической диссоциации создал С. Аррениус (1887), а гидратная теория, объясняющая природу образующихся ионов, была развита И. А. Каблуковым, указавшим на роль взаимодействия иона с молекулами воды.

Механизм диссоциации зависит от типа химической связи в электролите.

• *Вещества с ионной связью* (NaCl, KNO_3, $Ba(OH)_2$) состоят из ионов, удерживаемых электростатическим притяжением. Полярные молекулы воды, ориентируясь вокруг ионов кристаллической решётки (своими отрицательными полюсами — к катионам, положительными — к

анионам), ослабляют межионные связи; при гидратации ионов выделяется энергия, достаточная для разрушения решётки. Ионы переходят в раствор в гидратированном виде.

• *Вещества с ковалентной полярной связью* (HCl, HNO_3, H_2SO_4) в твёрдом виде состоят из молекул. В воде полярные молекулы воды ориентируются вдоль полярной связи электролита, ещё более поляризуя её; связь разрывается гетеролитически, и образуются гидратированные ионы (например, $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$, а точнее $H_3O^+ + Cl^-$).

Гидратированные ионы — ионы, связанные с молекулами воды ион-дипольными связями (например, $[Na(H_2O)_6]^+$, гидратированный протон H_3O^+). **Негидратированные ионы** существуют в расплавах и в газовой фазе. Гидратация — экзотермический процесс; она и обеспечивает стабильность ионов в растворе.

8. Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты

Степень электролитической диссоциации — отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворённых молекул:

$$\alpha = \frac{n_{\text{продисс-х}}}{n_{\text{общ}}} \cdot 100\%$$

По значению α (в разбавленных растворах) электролиты делят на:

• **сильные** (α → 100%): сильные кислоты (HCl, HBr, HI, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$), щёлочи ($LiOH$, $NaOH$, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$) и почти все растворимые соли; их диссоциация необратима, знаки «↔» не ставят;

• **средней силы**: H_3PO_4, H_2SO_3, HF, $Mg(OH)_2$;

• **слабые** (α ≤ 3%): слабые кислоты (H_2CO_3, H_2S, CH_3COOH, HCN) и основания $NH_3 \cdot H_2O$; слабые нерастворимые основания ($Fe(OH)_2$, $Cu(OH)_2$), вода.

Диссоциация слабых электролитов — обратимый процесс, количественно описываемый константой диссоциации $K_d = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$. Чем меньше K_d, тем слабее электролит. Степень диссоциации зависит и от природы электролита, и от его концентрации (закон разбавления Оствальда: при разбавлении α возрастает).

9. Основные положения теории электролитической диссоциации

1. При растворении в воде электролиты распадаются (диссоциируют) на положительные и отрицательные ионы: катионы и анионы.
2. Под действием электрического поля ионы приобретают направленное движение: катионы движутся к катоду, анионы — к аноду. Этим объясняется электропроводность растворов электролитов.
3. Диссоциация — процесс обратимый; наряду с распадом молекул на ионы идёт обратный процесс — моляризация (для слабых электролитов).
4. Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, концентрации раствора и температуры.

Ключевое дополнение гидратной теории: ионы в растворе находятся в гидратированном (окружённом молекулами воды) состоянии, что подтверждается существованием кристаллогидратов.

10. Кислоты, основания и соли как электролиты

Кислоты при диссоциации образуют катионы водорода (точнее, ионы гидроксония H_3O^+) и анионы кислотного остатка. Число ионов H^+ определяет основность кислоты:

• $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ (одноосновная, сильная);

• $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$ (двухосновная, сильная; диссоциация по второй ступени протекает частично);

• $CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$ (слабая).

Основания диссоциируют с образованием анионов OH^- и катионов металла. Число гидроксогрупп определяет кислотность основания:

• $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ (щёлочь, сильное);

• $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$ (двухкислотное основание);

• $NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ (слабое основание).

Амфотерные гидроксиды ($Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$) диссоциируют и как основания, и как кислоты.

Соли при диссоциации образуют катионы металла (или ион аммония) и анионы кислотного остатка:

• $Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$;

• $Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$;

• средние соли диссоциируют полностью (сильные электролиты), кислые соли — ступенчато: $NaHSO_4 \rightarrow Na^+ + HSO_4^-$, далее $HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$.

Реакции в растворах электролитов — реакции между ионами. Направление ионной реакции определяется образованием осадка (малорастворимого вещества), газа или слабого электролита (например, воды при нейтрализации: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$).

Таким образом, вода как полярный растворитель обусловливает и растворение веществ, и электролитическую диссоциацию; знание закономерностей растворимости и ионных процессов в растворах лежит в основе всей химии водных растворов — от аналитических методов до биохимии живого организма.