Лекция № 3.9

ТЕМА: **Вода. Растворы. Электролитическая диссоциация**

Основные вопросы, рассматриваемые на лекции:

1. Вода. Растворы. Растворение. Вода как растворитель. Растворимость веществ. Насыщенные, ненасыщенные, пересыщенные растворы. Зависимость растворимости газов, жидкостей и твердых веществ от различных факторов.
2. Массовая доля растворенного вещества.
3. Электролитическая диссоциация. Электролиты и неэлектролиты. Электролитическая диссоциация. Степень электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Основные положения теории электролитической диссоциации.
4. Кислоты, основания и соли как электролиты.

Содержание лекционного материала по теме № 3.9

Растворы – это гомогенные (однофазные) системы переменного состава, состоящие из двух или более веществ (компонентов).

По характеру агрегатного состояния растворы могут быть газообразными, жидкими и твердыми. Обычно компонент, который в данных условиях находится в том же агрегатном состоянии, что и образующийся раствор, считают растворителем, остальные составляющие раствора – растворенными веществами. В случае одинакового агрегатного состояния компонентов растворителем считают тот компонент, который преобладает в растворе.

Движущими силами образования растворов являются энтропийный и энтальпийный факторы. При растворении газов в жидкости энтропия всегда уменьшается ΔS < 0, а при растворении кристаллов возрастает (ΔS > 0). Чем сильнее взаимодействие растворенного вещества и растворителя, тем больше роль энтальпийного фактора в образовании растворов.

Для жидких растворов (расплавов) процесс растворения идет самопроизвольно до установления динамического равновесия между раствором и твердой фазой.

Концентрация насыщенного раствора определяется растворимостью вещества при данной температуре. Растворы с меньшей концентрацией называются ненасыщенными.

Растворимость для различных веществ колеблется в значительных пределах и зависит от их природы, взаимодействия частиц растворенного вещества между собой и с молекулами растворителя, а также от внешних условий (давления, температуры и т. д.)

В химической практике наиболее важны растворы, приготовленные на основе жидкого растворителя. Именно жидкие смеси в химии называют просто растворами. Наиболее широко применяемым неорганическим растворителем является вода. Растворы с другими растворителями называются неводными.

Растворы имеют чрезвычайно большое практическое значение, в них протекают многие химические реакции, в том числе и лежащие в основе обмена веществ в живых организмах.

Важной характеристикой растворов служит их концентрация, которая выражает относительное количество компонентов в растворе. Различают массовые и объемные концентрации, размерные и безразмерные.

К безразмерным концентрациям (долям) относятся следующие концентрации:

*Массовая доля растворенного вещества* **W***(B)* выражается в долях единицы или в процентах:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image041.gif |  |

где m(B) и m(A) – масса растворенного вещества B и масса растворителя A.

*Объемная доля растворенного вещества σ(B)* выражается в долях единицы или объемных процентах:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image042.gif |  |

где Vi – объем компонента раствора, V(B) – объем растворенного вещества B. Объемные проценты называют градусами\*).

\*) Иногда объемная концентрация выражается в тысячных долях (промилле, ‰) или в миллионных долях (млн–1), ppm.

*Мольная доля растворенного вещества χ(B)* выражается соотношением

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image043.gifhttp://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image044.gif |  |

Сумма мольных долей k компонентов раствора χi равна единице 

К размерным концентрациям относятся следующие концентрации:

**Моляльность растворенного вещества Cm(B)** определяется количеством вещества n(B) в 1 кг (1000 г) растворителя, размерность моль/кг.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image046.gif |  |

*Молярная концентрация вещества B в растворе* **C***(B) –* содержание количества растворенного вещества B в единице объема раствора, моль/м3, или чаще моль/литр:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image047.gif |  |

где μ(B) – молярная масса B, V – объем раствора.

*Молярная концентрация эквивалентов вещества B* **C***Э(B)* (нормальность – устаревш.) определяется числом эквивалентов растворенного вещества в единице объема раствора, моль∙литр–1:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image048.gif |  |

где nЭ(B) – количество вещества эквивалентов, μЭ – молярная масса эквивалента.

*Титр раствора вещества B(***T***B)* определяется массой растворенного вещества в г, содержащегося в 1 мл раствора:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image049.gifг∙мл–1 или |  |
|  | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image050.gifг∙мл–1. |  |

Массовые концентрации (массовая доля, процентная, моляльная) не зависят от температуры; объемные концентрации относятся к определенной температуре.

Все вещества в той или иной степени способны растворяться и характеризуются *растворимостью.* Некоторые вещества неограниченно растворимы друг в друге (вода-ацетон, бензол-толуол, жидкие натрий-калий). Большинство соединений ограниченно растворимы (вода-бензол, вода-бутиловый спирт, вода-поваренная соль), а многие малорастворимы или практически нерастворимы (вода-BaSO4, вода-бензин).

Растворимостью вещества при данных условиях называют его концентрацию в насыщенном растворе. В таком растворе достигается равновесие между растворяемым веществом и раствором. В отсутствие равновесия раствор остается стабильным, если концентрация растворенного вещества меньше его растворимости (ненасыщенный раствор), или нестабильным, если в растворе содержится вещества больше его растворимости (пересыщенный раствор).

Растворение некоторых веществ сопровождается высвобождением или образованием ионов. При этом возможны диссоциативный и ионизационный механизмы. Диссоциативный механизм превалирует при разрушении ионной кристаллической решетки под воздействием сольватирующего растворителя.

Так, ионы, составляющие кристаллическую решетку KCl, приобретают способность проводить электрический ток в любом из двух случаев разрушения кристаллической решетки – под воздействием тепловой энергии (расплав) или под воздействием сольватирующего растворителя (растворение). В последнем случае в раствор переходят готовые ионы, окруженные молекулами растворителя. Процесс взаимодействия ионов кристаллической решетки с молекулами растворителя называется сольватацией.

Ионизационный механизм состоит в том, что в молекулах газообразных, твердых и жидких веществ под воздействием полярных молекул растворителя увеличивается доля ионности настолько, что в раствор могут переходить сольватированные ионы. В зависимости от природы растворителя электролит может быть полностью диссоциирован, либо будет вести себя как слабый электролит:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image051.gif |  |

В воде равновесие смещено вправо и растворенный хлористый водород диссоциирован полностью. В бензоле растворенный HCl ведет себя как слабый электролит.

Важной характеристикой электролитов служит степень диссоциации α:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | |  | | --- | | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image052.gif | |  |

По величине степени диссоциации электролиты делятся на слабые и сильные. Для сильных электролитов, к которым относятся некоторые минеральные кислоты и щелочи, большинство солей, α > 30 %. К слабым относят некоторые минеральные кислоты (HNO2, HCN, H2SO3), большинство оснований, практически все органические кислоты.

Важнейшей характеристикой слабого электролита служит ***константа диссоциации***.

Рассмотрим равновесную реакцию диссоциации слабого электролита HAn:

|  |  |
| --- | --- |
|  | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image053.gif |

Константа равновесия *K*р этой реакции и есть *K*д:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image054.gif |  |

Если выразить равновесные концентрации через концентрацию слабого электролита *C* и его степень диссоциации α, то получим:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | |  | | --- | | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image055.gif | |  |

Это соотношение называют ***законом разбавления Оствальда***. Для очень слабых электролитов при α << 1 это уравнение упрощается:

http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image056.gif

Тогда: http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image057.gif

Это позволяет заключить, что при бесконечном разбавлении степень диссоциации α стремится к единице.

Для слабых электролитов, к каковым относятся некоторые кислоты и основания, константа равновесия реакции диссоциации получила название константы диссоциации:

|  |  |
| --- | --- |
| Реакция | Константа диссоциации |
| http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image058.gif | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image059.gif |
| http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image060.gif | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image061.gif |

Поскольку эти константы – очень малые величины http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image062.gif= 1,86∙10–5, http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image063.gif= 1,77∙10–5), их выражают через отрицательный десятичный логарифм: – lg Kдисс = pKдисс. Тогда pK приведенных выше констант составят pKк = 4,730 и pKосн = 4,752.

Многоосновные кислоты и многокислотные основания характеризуются соответствующим числом ступенчатых констант диссоциации:

|  |  |
| --- | --- |
| http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image064.gif | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image065.gif |
| http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image066.gif | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image067.gif |
| http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image068.gif | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image069.gif |
| http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image070.gif | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image071.gif |
| http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image072.gif | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image073.gif |

Кислоты и основания диссоциируют ступенчато. Каждая ступень диссоциации характеризуется своей константой. Так, трехосновная ортофосфорная кислота H3PO4 диссоциирует следующим образом:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| |  |  |  | | --- | --- | --- | | Реакция | Константа диссоциации *K*д | Степень диссоциации α | | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image064.gif | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image065.gif | α = 27 % | | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image066.gif | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image074.gif | α = 0,15 % | | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image068.gif | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image075.gif | α = 0,005 % | |
|  |

Важное значение имеет диссоциация воды, поскольку, являясь слабым электролитом и обычным растворителем, она участвует в кислотно-основном равновесии растворенных в ней электролитов.

Вода диссоциирует на ионы:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image076.gif |  |

ее константа при 298 K равна

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image077.gif |  |

При столь малой константе диссоциации концентрация воды остается практически неизменной и равной

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image078.gif |  |

Отсюда произведение постоянных величин *K*д∙[H2O] = [H+]∙[OH–] = const.

Численная величина произведения ионов, на которые диссоциирует вода, называемое ***ионным произведением воды*** *K*в, равна

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image079.gif |  |

Таким образом, в пределах 15–25 °C ионное произведение воды *K*в = 10–14.

Равенство [H+] и [OH–] соответствует нейтральной среде [H+] = [OH–] = 1 ∙ 10–7, при [H+] > 1 ∙ 10–7 – кислой, при [H+] < 1 ∙ 10–7 – щелочной.

Для определения кислотно-основных свойств раствора пользуются водородным показателем pH. По определению, это отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов: pH = –lg [H+].

Очевидно, –lg [H+][OH–] = –lg 1 ∙ 10–14 дает pH + pOH = 14.

Тогда pH < 7 указывает на кислую среду, pH > 7 соответствует щелочной среде, pH = 7 – нейтральной среде.

Поскольку pH + pOH = 14, можно видеть, что pH может меняться от небольших отрицательных значений до величин, немного превышающих 14 (pH NaOH c C = 2 равен 14,3).

Принципиальное отличие сильных электролитов от слабых состоит в том, что равновесие диссоциации сильных электролитов полностью смещено вправо:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | http://ok-t.ru/studopediaru/baza4/935094505190.files/image080.gif |  |

а потому константа равновесия (диссоциации) оказывается величиной неопределенной. Снижение электропроводности при увеличении концентрации сильного электролита обусловлено электростатическим взаимодействием ионов.

Дебай и Хюккель, предложив модель, которая легла в основу теории сильных электролитов, постулировали:

1) Электролит полностью диссоциирует, но в сравнительно разбавленных растворах (C = 0,01 моль·л–1).

2) Каждый ион окружен оболочкой из ионов противоположного знака. В свою очередь, каждый из этих ионов сольватирован. Это окружение называется ионной атмосферой.

Сильный электролит полностью диссоциирует (α > 30%), но в сравнительно разбавленных растворах (C = 0,01 моль·л–1).