

Вода. Водные растворы.

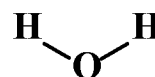
Поверхностно активные вещества (ПАВ)

Жёсткость воды

Вода в природе находится в непрерывном взаимодействии с окружающей средой и представляет собой раствор многих веществ, в том числе солей, газов, а также веществ органического происхождения.

Молекулы воды могут вступать во взаимодействие с ионами или молекулами растворённых веществ, образуя соединения – гидраты. Такая гидратная вода иногда очень прочно связана с растворённым веществом и при выделении из раствора входит в состав кристаллов. Кристаллические вещества, содержащие в своем составе воду, называют *кристаллогидратами*. Вода, входящая в структуру таких кристаллов, называется кристаллизационной. Состав кристаллогидратов обычно выражают, указывая число молекул кристаллизационной воды, приходящейся на одну молекулу вещества, например, формула кристаллогидрата сульфата меди – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Иногда одно вещество способно образовывать кристаллогидраты, содержащие различное число молекул кристаллизационной воды.

Молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода (H_2O), соединённых ковалентными полярными связями, угол между которыми равен $104,54^\circ$. Молекула воды является полярной: та часть молекулы, где находится атом кислорода, имеет некоторый отрицательный заряд, а та часть, где располагаются атомы водорода – равный по величине положительный заряд (обычно частичные заряды в подобных случаях обозначают символами δ^+ и δ^-). То есть молекула воды – диполь.



За счет взаимного электростатического притяжения отрицательно заряженных атомов кислорода и положительно заряженных атомов водорода разных молекул, между ними образуются множественные разнонаправленные водородные связи. Эти связи объединяют молекулы воды

друг с другом и объясняют различные аномальные свойства воды. Молекулы в воде находятся не в индивидуальном состоянии, а образуют ассоциаты (соединения) из множества молекул H_2O различного состава и структуры, объединённых водородными связями.

Вода в природе встречается в трех агрегатных состояниях – жидком, твердом (лёд) и газообразном (пары воды). При этом температуры плавления и кипения воды являются аномально высокими по сравнению с другими веществами сравнимой или даже более высокой молекулярной массы.

Ожидаемая температура кипения воды составляет всего $\approx -90^\circ$. Однако реальная температура кипения (100°) намного выше. Это объясняют водородными связями, объединяющими все молекулы. Разрыв этих связей требует дополнительных затрат энергии. Жидкая вода имеет наибольшую плотность (1000 кг/м^3) при 4° . При повышении температуры, плотность воды снижается за счёт постепенного разрыва части водородных связей. Но даже при испарении молекулы воды переходят в газовую фазу не по одной, а целыми ассоциатами (группами), состоящими из молекул, объединённых сохраняющимися водородными связями.

Если воду освободить от взвешенных частиц и растворенных газов, а затем равномерно нагревать, не встряхивая, то можно достичь температуры значительно выше 100°C , прежде чем вода бурно закипит. При охлаждении воды ниже 0°C она также не всегда сразу замерзает. Для начала кипения или кристаллизации необходимы так называемые “зародыши”, которыми могут быть мелкие кристаллики или пылинки, находящиеся в жидкости. Если же таковых нет, то может произойти перегрев или переохлаждение воды.

В твердом состоянии вода (лёд) имеет кристаллическую решётку, в которой каждая молекула окружена четырьмя другими молекулами воды. В результате лёд является веществом с низкой плотностью (900 кг/м^3). При его плавлении разрываются около 15 % имеющихся водородных связей, и пустоты внутри каркаса льда заполняются молекулами воды. Поэтому плотность жидкой воды превышает плотность льда, и плавление льда

сопровождается уменьшением объема до 9–10 %. При замерзании воды, наоборот, происходит увеличение объема. Необходимо учитывать, что при замерзании воды в насыщенных ей материалах, ёмкостях или трубах, возникающее при увеличении объёма давление настолько велико, что вызывает их разрушение.

Чистая вода характеризуется наибольшей из всех жидких и твердых веществ (за исключением аммиака) теплоемкостью. Поэтому для нагревания воды требуется затратить больше тепла, чем для нагревания равного по массе количества какой-либо другой жидкости или твердого тела (при охлаждении вода отдает больше тепла, чем равное количество любого твердого и жидкого вещества).

Теплопроводность воды значительно больше, чем у других жидкостей 0,63 Вт/(м·К). Электропроводность же воды очень мала, но заметно возрастает при повышении и температуры, и давления. С увеличением температуры снижается и вязкость воды (при 20⁰С равна 1,01·10³ Па·с).

Вода характеризуется большой величиной поверхностного натяжения: $\sigma = 72,75$ мДж/м² при 20⁰С. Для большинства чистых жидкостей на границе с воздухом, насыщенным их парами, величина поверхностного натяжения находится в пределах 10–50 мДж/м².

На **рис. 1** показано как возникает поверхностное натяжение. На молекулу **А**, находящуюся в глубине жидкости (вода), со всех сторон равномерно действуют силы межмолекулярного притяжения (за счёт взаимодействия с другими молекулами Н₂О).

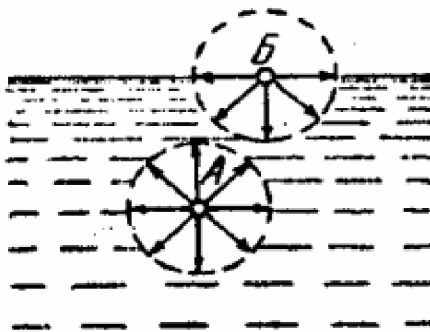


Рис. 1. Схема возникновения поверхностного натяжения

Эти же силы, действующие на поверхностные молекулы (например, Б), направлены внутрь жидкости. Поэтому поверхность жидкости оказывается в состоянии натяжения – она все время стремится сократиться. Под воздействием поверхностного натяжения небольшие капли воды стремятся принять шарообразную форму, соответствующую наименьшей возможной величине поверхности.

Смачивание жидкостью твердой поверхности также является результатом действия сил поверхностного натяжения (рис. 2).

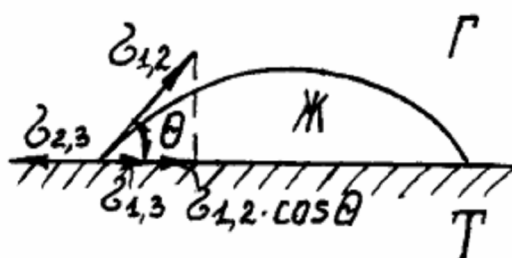


Рис. 2. Равновесие сил поверхностного натяжения на периметре смачивания

Периметр капли воды на поверхности твердого вещества является границей трех сред – жидкости (1), воздуха (2) и твердого тела (3). Поверхность *жидкость – воздух* имеет поверхностное натяжение – $\sigma_{1,2}$, поверхность *воздух – твердое тело* – $\sigma_{2,3}$, и поверхность *жидкость – твердое тело* – $\sigma_{1,3}$. Угол между поверхностями *жидкость – газ* и *твердое тело – жидкость* называют краевым углом смачивания (θ).

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}}$$

В зависимости от значений краевого угла различают:

- 1) $\theta < 90^\circ$, $\cos \theta > 0$ – смачивание поверхности жидкостью (например, водой);
- 2) краевой угол тупой: $\theta > 90^\circ$, $\cos \theta < 0$ – смачивание поверхности не происходит;
- 3) краевой угол не устанавливается, и капля растекается в плёнку.

Если вода смачивает поверхность, то последнюю называют гидрофильной, если не смачивает, то поверхность называют гидрофобной. Вода, например, хорошо смачивает поверхности некоторых силикатов, (в том числе, стекла). При этом она не смачивает поверхности твердых углеводородов – парафина, полиэтилена, фторорганических, кремнийорганических полимеров и т.д.

При смачивании молекулы воды сильнее взаимодействуют с поверхностью твёрдого тела, чем с другими молекулами воды, поэтому вода приподнимается по стенке. Так, в стеклянной трубке мениск вогнутый (**рис. 3а**). Если вода не смачивает поверхность, форма мениска выпуклая (**рис. 3б**).

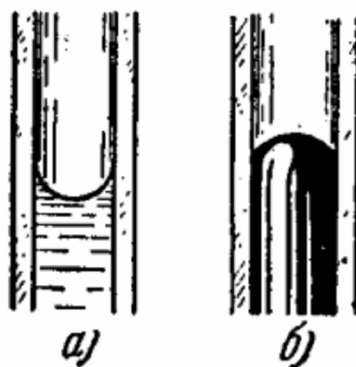


Рис. 3. Формы менисков

За счёт кривизны поверхности, под вогнутым мениском давление воды будет меньше. Это приводит к тому, что в случае вогнутого мениска вода поднимается до тех пор, пока гидростатическое давление не компенсирует разности давлений. В узкой трубочке вода (смачивающая жидкость) устанавливается выше уровня в широкой трубке. Известно, что высота поднятия жидкости (воды) в капиллярной трубке тем больше, чем выше поверхностное натяжение и чем меньше радиус трубки и плотность жидкости.

Если твердый материал пронизан тонкими капиллярами и смачивается водой, то вода втягивается по капиллярам, причем на тем большую высоту, чем уже каналы.

Вещества, концентрирующиеся (адсорбирующиеся) на поверхности

раздела фаз и вызывающие понижение поверхностного натяжения называют поверхностно активными веществами (ПАВ).

Обычно ПАВ – это органические соединения, молекулы которых имеют как гидрофильные – полярные группы (–ОН; –COOH; –NH₂; –SH; –CN; –NO₂; –SO₃H и др.), так и гидрофобные – неполярные группы (углеводородные, содержащие 10 – 18 атомов углерода, кремнийорганические и т.д.).

Дифильность молекулы поверхностно-активного вещества принято изображать так: , где кружок обозначает полярную (гидрофильную) часть, а черточка – неполярную (гидрофобную) часть молекулы ПАВ.

Молекулы ПАВ адсорбируются на границе раздела фаз так, что гидрофильные группы «смотрят в воду» – в сторону полярной фазы. Напротив, неполярный гидрофобный радикал стремится как бы «вытеснить» молекулу ПАВ из воды, ориентируя её в сторону неполярной углеводородной или газовой (воздух) среды.

На **рис. 4** изображено расположение молекул ПАВ в поверхностном слое на границе воды с воздухом. Если концентрация ПАВ мала, то и в поверхностном слое молекул немного (**рис. 4, а**). При увеличении концентрации ПАВ, его молекулы располагаются перпендикулярно к поверхности воды, образуя сплошной слой (**рис. 4, б**).

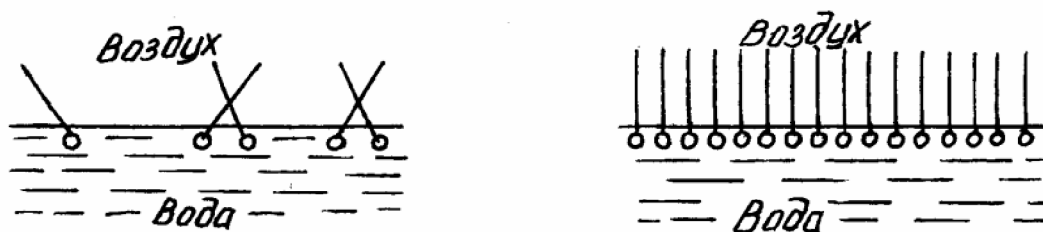


Рис. 4. Расположение молекул ПАВ в поверхностном слое: а) концентрация молекул ПАВ мала; б) молекулы ПАВ образовали мономолекулярный слой – концентрация молекул ПАВ достаточно велика

При адсорбции ПАВ на твердой поверхности наблюдается аналогичная, но обратная картина. Например, к неполярной поверхности парафина на границе с водой обращен неполярный углеводородный радикал молекулы ПАВ, а полярная группа ориентирована к воде.

При введении ПАВ в воду поверхностное натяжение уменьшается, снижается угол смачивания θ , т.е. смачивание поверхности улучшается.

Если ПАВ адсорбируются на поверхности твердого тела, то угол смачивания по отношению к воде возрастает, и поверхность гидрофобизируется.

ПАВ широко используют в *синтетических моющих средствах (СМС)*. Цель мытья и стирки – удаление с поверхности прилипших загрязнений: жира, пыли, грязи.

Для удаления жира с поверхности с помощью обычного мыла необходимо уменьшить поверхностное натяжение на границе раздела *моющий раствор – загрязнение* и *моющий раствор – поверхность* (рис. 5). В результате адсорбции на поверхности загрязнения, молекулы мыла обращаются полярной группой в воду, а неполярной к загрязнению и поверхности, снижая поверхностное натяжение. Это способствует отделению частиц грязи от поверхности и препятствует их обратному оседанию на поверхности.

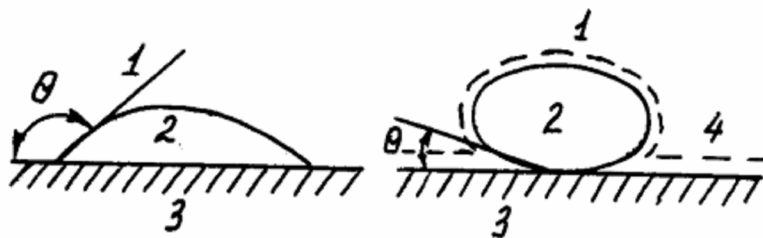


Рис. 5. Схема отмыывания загрязнения (жира) при стирке: 1 – мыльный раствор; 2 – загрязнение (жир); 3 – твёрдая поверхность; 4 – гидрофильный слой моющего вещества

При гидролизе солей, входящих в состав мыла, в воде также образуется щёлочь, разрушающая жиры. Моющее действие ПАВ обусловлено еще и тем, что в их присутствии образуются устойчивые пены.

Все ПАВ делят на две группы: ионогенные, которые диссоциируют в растворах на ионы, и неионогенные (не образующие ионов). Ионогенные ПАВ бывают анионные и катионные (анионные ПАВ образуют при диссоциации отрицательно заряженные, а катионные – положительные поверхностно-активные ионы).

ПАВ находят широкое применение в технологии строительных материалов: их вводят в малых количествах (0,05 – 0,3% от массы цемента) в бетонные и растворные смеси при их изготовлении. Добавки ПАВ пластифицируют бетонные и растворные смеси, снижают необходимое для затворения количество воды и расход цемента. Они также снижают пористость бетона, повышают его морозостойкость и водонепроницаемость.

Водные растворы.

Вода – наиболее распространённый растворитель в природе. Наиболее хорошо в воде растворяются неорганические вещества и газы.

Основными параметрами, определяющими качественный состав любого раствора, являются концентрация и растворимость.

Растворимость – способность вещества растворяться в данном растворителе. Растворимость зависит от природы растворителя и растворяемого вещества, а также от температуры и давления (для газов).

Мера растворимости данного вещества равна его концентрации в **насыщенном растворе**.

Насыщенный раствор – это раствор, содержащий *при данной температуре* максимально возможное количество растворённого вещества в присутствии нерастворившейся части этого вещества.

Раствор, в котором растворенного вещества содержится меньше, чем в насыщенном растворе, называется **ненасыщенным**.

Раствор, в котором растворенного вещества содержится больше, чем в насыщенном растворе в тех же условиях, называется **пересыщенным**.

Раствор, насыщенный при одной температуре, может стать ненасыщенным или пересыщенным при другой.

Коэффициент растворимости – масса (г) растворённого вещества в насыщенном растворе в расчёте на 100 г растворителя при данной температуре.

Концентрация вещества – это физическая величина, отражающая содержание растворённого вещества в растворе.

Методы выражения концентрации.

1. Массовая концентрация.

Показывает массу растворённого вещества в единице объёма всего раствора:

$$C = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}$$

Имеет различные единицы измерения: (г/л, мг/л, г/дл, мг/м³, и т.п.).

Одна из разновидностей массовой концентрации – **титр раствора** (г/мл)

2. Массовая доля (процентная концентрация).

Показывает массу растворённого вещества в единице массы всего раствора.

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} (\cdot 100\%)$$

Единицы измерения – доли или % (0,01 = 1%).

Общая масса раствора складывается из массы чистого растворителя и массы растворённого вещества (или нескольких растворённых веществ):

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-рителя}} + m_{\text{в-ва}}$$

Понятно, что поскольку масса растворённого вещества – часть общей массы раствора, то величина массовой доли всегда меньше 1 (< 100%).

Массу раствора можно выразить через его плотность и объём:

$$m_{\text{р-ра}} = \rho_{\text{р-ра}} \cdot V_{\text{р-ра}}$$

Поэтому:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{\rho_{\text{р-ра}} \cdot V_{\text{р-ра}}} (\cdot 100\%).$$

3. Объёмная доля.

Единица измерения – объёмные проценты (% об.).

Для растворов жидкостей в жидкостях или газовых смесей показывает объём растворённого вещества в единице объёма всего раствора:

$$\varphi = \frac{V_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% \text{ об.}$$

Объёмная доля отличается по величине от массовой доли, и связана с ней через плотности раствора и растворённого вещества. Так как $V = \frac{m}{\rho}$,
поэтому:

$$\omega_{об} = \frac{\frac{m_{в-ва}}{\rho_{в-ва}}}{\frac{m_{р-ра}}{\rho_{р-ра}}} \cdot 100\% об. = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \cdot \frac{\rho_{р-ра}}{\rho_{в-ва}} \cdot 100\% об. = \omega \cdot \frac{\rho_{р-ра}}{\rho_{в-ва}} \cdot 100\% об.$$

4. Молярная концентрация.

Показывает количество (моль) растворённого вещества в одном литре раствора (1 л = 1 дм³):

$$C_M = \frac{v_{в-ва}}{V_{р-ра}}$$

Единица измерения – моль/л, обозначение – М: например: 0,1М раствор – это раствор с молярной концентрацией 0,1 моль/л

Количество (моль) определяется через молярную массу растворённого вещества: $v_{в-ва} = \frac{m_{в-ва}}{M_{в-ва}} \left(\frac{г}{г / моль} = моль \right)$.

Здесь $M_{в-ва}$ – молярная масса растворённого вещества (определяется по периодической таблице суммированием атомных масс всех входящих в молекулу атомов элементов).

Поэтому:

$$C_M = \frac{m_{в-ва}}{M_{в-ва} \cdot V_{р-ра}}.$$

5. Эквивалентная (нормальная) концентрация, или нормальность раствора.

Показывает количество эквивалентов (экв) растворённого вещества в одном литре раствора (1 л = 1 дм³):

$$C_H = \frac{n_{в-ва}}{V_{р-ра}}$$

В литературе часто встречается иное название этой концентрации: «молярная концентрация эквивалентов».

Единица измерения – экв/л (или моль–экв/л), обозначение – н. Например, обозначение: 0,1н. раствор – это раствор с эквивалентной концентрацией (нормальностью) 0,1 экв/л.

Количество (экв.) определяется через эквивалентную массу растворённого вещества: $n_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{\mathcal{E}_{\text{в-ва}}} \left(\frac{g}{g/\text{экв}} = \text{экв} \right)$.

Здесь $\mathcal{E}_{\text{в-ва}}$ – эквивалентная масса растворённого вещества (определяется через молярную массу вещества).

Эквивалентная масса связана с молярной массой вещества соотношением:

$$\mathcal{E} = \frac{M}{n \cdot b},$$

где: $\mathcal{E}$ – эквивалентная масса, г/экв;

M – молярная масса вещества, г/моль;

n – число атомов металла в одной молекуле соли или основания; или число активных атомов водорода (в кислотах);

b – валентность (величина заряда) атома металла или водорода.

Например: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $n = 2, b = 3;$

H_3PO_4 $n = 3, b = 1;$

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ $n = 1, b = 2;$

CH_3COOH $n = 1, b = 1.$

$$n_{\text{в-ва}} (\text{экв}) = \frac{m}{\mathcal{E}} = \frac{m}{\frac{M}{n \cdot b}} = \frac{m}{M} \cdot n \cdot b = v_{\text{в-ва}} (\text{моль}) \cdot n \cdot b.$$

Исходя из этого соотношения, связь между молярной и эквивалентной концентрациями:

$$C_{\text{H}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{v_{\text{в-ва}} \cdot n \cdot b}{V_{\text{р-ра}}}, \quad \text{или} \quad C_{\text{H}} = C_{\text{M}} \cdot n \cdot b.$$

6. Молярная концентрация (моляльность).

Показывает количество (моль) растворённого вещества в расчёте на один килограмм чистого растворителя.

$$C_m = \frac{v_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-рителя}}}$$

Единица измерения – моль/кг.

Поскольку количество (моль) определяется через молярную массу растворённого вещества: $v_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}} \left(\frac{\text{г}}{\text{г/моль}} = \text{моль} \right)$, то:

$$C_m = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-рителя}}}$$

v – количество молей растворенного вещества,

$m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества (г),

$m_{\text{р-рителя}}$ – масса растворителя (кг)

M – молярная масса растворенного вещества (г/моль).

7. Мольная доля

Мольная доля – это отношение количества (моль) вещества одного из компонентов раствора к общему количеству (моль) всех компонентов

раствора: $N_i = \frac{v_i}{\sum_n v}$

Для одного растворённого вещества: $N_2 = \frac{v_2}{v_1 + v_2}$, где: N_2 – мольная доля

растворённого вещества

v_1 – количество (моль) растворителя v_2 – количество (моль)

растворённого вещества

Общие свойства водных растворов.

Коллигативные свойства растворов – это такие свойства, которые зависят только от концентрации частиц растворённого вещества, но не зависят от химической природы составляющих его веществ.

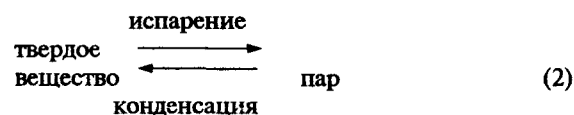
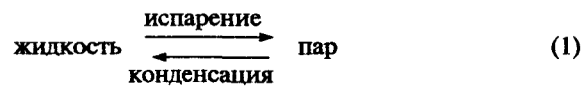
Таковыми свойствами являются:

- 1) понижение давления пара над раствором;
- 2) повышение температуры кипения раствора;
- 3) понижение температуры замерзания раствора;
- 4) осмотическое давление.

Все эти свойства относятся к растворам, содержащим нелетучие растворимые вещества.

Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором

Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое можно представить схемой:



Давление насыщенного пара над жидкостью при данной температуре является величиной постоянной. Испарение – эндотермический процесс (происходит с поглощением тепла). Повышение температуры согласно принципу Ле Шателье смещает равновесие между жидкостью и ее паром, в связи с чем давление пара увеличивается (рис.6, кривая ОА). При температуре кипения давление пара равно внешнему давлению, при температуре замерзания давление пара над веществом в жидком и твёрдом состояниях одинаково.

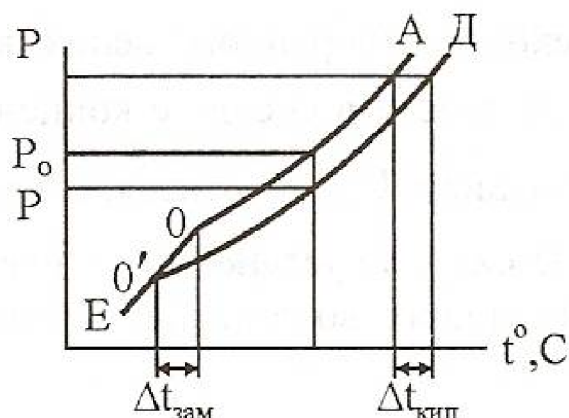


Рис. 6. Кривые давления насыщенного пара чистого растворителя и раствора:

ОА – давление пара чистого растворителя;

О'Д – давление пара растворителя над раствором;

ОЕ – давление пара растворителя в твердом состоянии над раствором.

Если в жидкости растворено какое-либо нелетучее вещество, то давление пара над ней понижается (рис.6., кривая О'Д) тем больше, чем выше концентрация растворённого вещества, так как уменьшается концентрация растворителя на единицу поверхности, с которой происходит испарение (часть поверхности занята молекулами растворённого вещества). Можно записать формулу:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N_2$$

где: P_0 – давление пара над чистым растворителем, P – давление пара над раствором, N_2 – мольная доля растворённого вещества.

1-й закон Рауля. Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворённого вещества.

Разность между температурой кипения раствора и чистого растворителя называется повышением температуры кипения и обозначается $\Delta t_{\text{кип}}$ (рис.6.).

Разность между температурой замерзания чистого растворителя и раствора называется понижением температуры замерзания и обозначается $\Delta t_{\text{зам}}$ (рис.6.).

2-й закон Рауля: Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора пропорциональны числу частиц растворенного вещества:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_9 \cdot C_m \quad \text{и} \quad \Delta t_{\text{зам}} = K_k \cdot C_m$$

где K_9 – эбулиоскопическая постоянная растворителя;

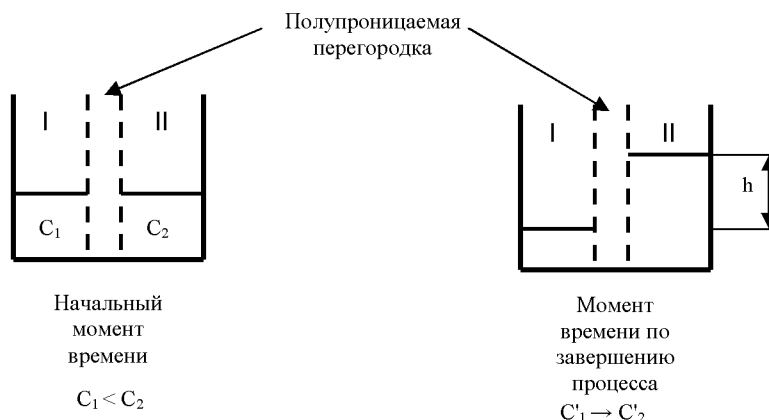
K_k – криоскопическая постоянная растворителя;

C_m – моляльность раствора, моль/кг.

Присутствие растворённого вещества повышает температуру кипения раствора и понижает температуру замерзания раствора тем сильнее, чем выше концентрация раствора.

Осмоз. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.

Частицы растворенного вещества и растворителя находятся в беспорядочном тепловом движении и распределяются по всему объёму раствора.



Пусть сосуд разделен на две части. В одной части – раствор с концентрацией C_1 , в другой – C_2 , причем $C_1 < C_2$. Между ними полупроницаемая перегородка, через которую могут проходить только молекулы растворителя. Таким образом, имеется неравновесная система. Поэтому, в системе начнется самопроизвольный процесс выравнивания концентраций. Молекулы растворителя переходят в сосуд с большей концентрацией (обратный переход растворённого вещества исключён). Через некоторое время уровень жидкости в сосуде с концентрацией C_2 поднимется, а в сосуде с концентрацией C_1 опустится, и разность между уровнями жидкостей составит h . В системе установилось равновесие, число молекул растворителя, диффундирующих в противоположных направлениях, одинаково.

Осмозом называется процесс самопроизвольного перехода молекул растворителя в раствор с большей концентрацией через полупроницаемую перегородку.

Гидростатическое избыточное давление, создаваемое раствором, препятствующее диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор, называется осмотическим.

Осмотическое давление можно определить по высоте подъема жидкости. Осмотическое давление зависит от концентрации растворённого вещества и температуры:

$$P_{\text{осм}} = C_{\text{М}} \cdot R \cdot T,$$

где: $P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление, кПа;

R – универсальная газовая постоянная – 8,314 Дж/К·моль;

T – температура, К;

$C_{\text{М}}$ – молярная концентрация вещества, моль/л.

Закон Вант-Гоффа: осмотическое давление раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворённое вещество, если бы находилось в газообразном состоянии при той же температуре, занимая тот же объём, который занимает раствор.

Явление обратного осмоса (если давление, приложенное к концентрированному раствору, превышает осмотическое, то растворитель переходит из концентрированного раствора в разбавленный раствор) используется для опреснения воды.

Жёсткость воды.

Природные воды всегда содержат в растворённом или во взвешенном состоянии те или иные вещества. Наличие в воде примесей определяет возможность её использования в той или иной области и необходимость предварительной обработки (полное или частичное освобождение от примесей). Например, вода, предназначенная для питья и хозяйственно-бытовых нужд, для предприятий пищевой промышленности, должна удовлетворять определенным санитарно-гигиеническим нормам. К воде, используемой для технических целей, требования могут быть другие. В каждом конкретном случае учитывается вредное влияние присутствующих примесей. Так, наличие в воде газов, особенно кислорода, способствует коррозии металлов. Избыточное содержание углекислого газа ускоряет разрушение бетонных сооружений. Очень большое влияние на качество воды оказывают растворенные соли. Будучи сильными электролитами, они в таких разбавленных растворах, какими обычно являются природные воды, практически полностью диссоциируют на ионы. Поэтому состав природных вод принято характеризовать концентрацией не только солей, но и ионов, причем выражают эту концентрацию в миллиграммах на литр (мг/л) или в миллиэквивалентах на литр (мэкв/л).

Общее содержание в воде растворенных нелетучих веществ, выраженное в граммах или миллиграммах на литр, называют солёностью воды.

Следует отметить, что, несмотря на название, понятие *солёности* воды никак не связано с её вкусом. На вкус вода, содержащая растворённые нелетучие вещества может быть не только солёной, но и пресной, безвкусной, горькой, противной, и даже сладкой.

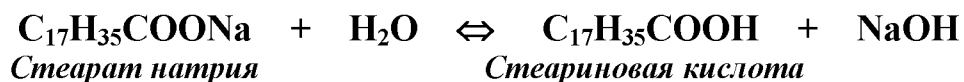
Для определения величины солёности выпаривают воду определённого объёма и взвешивают сухой остаток.

Пресные воды рек, озёр, источников и т.д. могут весьма существенно различаться как по составу, так и по количеству растворённых солей и

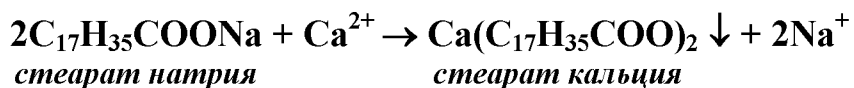
других примесей. Даже для одной реки колебания состава по временам года могут быть довольно значительными.

В отличие от пресных, океанские воды различаются лишь общей солёностью вод в разных океанах (например, арктические воды всегда обладают меньшей солёностью), но соотношение в содержании различных ионов в них обладает удивительным постоянством.

Жёсткость воды – это частный случай солёности. Солёная вода не всегда является жёсткой, но жёсткая вода всегда является солёной. Воду обычно называют жёсткой, если в ней плохо мылится мыло, или вымытые ею волосы жёсткие. Обычно мыло состоит из натриевых солей стеариновой кислоты и других высших органических кислот. Моющее действие мыла связано с тем, что натриевые соли указанных кислот в воде подвергаются гидролизу, и при этом образуются жирные кислоты и свободная щёлочь, например:



Щёлочь разрушает жировые вещества, удерживающие грязь, а кислота, содержащая длинный углеводородный радикал, выступает в роли ПАВ (поверхностно активного вещества), способствуя образованию пены. Растворённые в воде соли кальция и магния препятствуют образованию мыльной пены. В жёсткой воде пена не образуется потому, что вследствие обменной реакции сначала образуются нерастворимые в воде кальциевые и магниевые соли высших кислот, выпадающие в осадок в виде хлопьев, например:



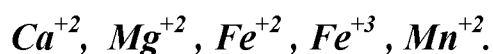
Мыльная пена в жёсткой воде может появиться только после осаждения всех катионов кальция и магния, что является причиной непроизводительного перерасхода мыла в быту и на производстве.

Жёсткая вода обладает также рядом других нежелательных свойств: она образует плотный слой накипи в паровых котлах, теплообменниках, или

в бытовых нагревательных приборах; в ней плохо развариваются овощи, мясо и т. п., она не пригодна для использования в некоторых производствах (пищевом, текстильном, химическом и др.).

Изучение ионного состава воды показало, что её жёсткость зависит только от концентрации ионов кальция и магния (а также двухвалентных ионов железа и марганца, если они содержатся в воде). Следует отметить, что ионы Fe^{+2} в воде достаточно быстро окисляются до ионов Fe^{+3} , наличие которых также может влиять на величину жёсткости воды. Концентрация же других ионов, содержащихся в природных водах (например, ионов натрия или калия), не оказывает вредных влияний, указанных выше.

Таким образом, жёсткой называют воду, в которой содержатся следующие ионы металлов:



В России количественно жёсткость воды выражают суммой концентраций этих ионов, выраженных в миллиэквивалентах на литр (мэкв/л). Эту величину называют общей жёсткостью воды.

В других странах жёсткость воды принято выражать в градусах. Например, в Германии 1° жесткости соответствует содержанию СаО в сотых долях грамма в 1 литре воды. Эта же единица выражения жёсткости была принята в СССР до 1952 года. Один немецкий градус жёсткости равен 0,356 мэкв/л, или 1 мэкв/л равен 2,8°. В других странах значения градусов иные, и в случае надобности для пересчётов необходимо воспользоваться соответствующими таблицами.

Вода Москвы-реки в летний период обычно имеет жёсткость ~4,2; Невы ~0,5; Енисея ~1,3; Волги ~5,9 мэкв/л.

Жёсткость вод в данной местности может довольно сильно различаться по времени года. В пресных водах в России концентрация ионов кальция обычно выше, чем ионов магния, а ионы марганца и железа встречаются в меньших концентрациях. В океанской воде, наоборот, концентрация ионов магния выше, чем ионов кальция (примерно в три раза).

Жёсткость различных вод колеблется в широких пределах. Принято воды с общей жёсткостью до 4 мэкв/л называть мягкими, от 4 до 6 мэкв/л — водами средней жёсткости, от 8 до 12 мэкв/л – жёсткими

водами, и выше 12 мэкв/л – очень жёсткими водами.

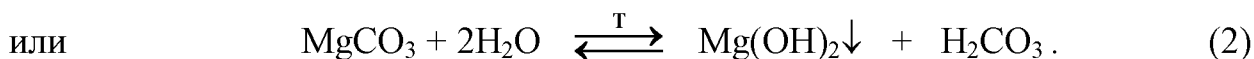
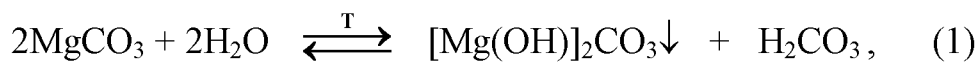
Характер отрицательных ионов, присутствующих в жесткой воде в дополнение к катионам металлов, определяет разновидности жесткости воды: карбонатную (временную) и некарбонатную (постоянную).

Карбонатной жесткостью называется часть общей жесткости, эквивалентная содержащимся в воде ионам $(\text{HCO}_3)^-$.

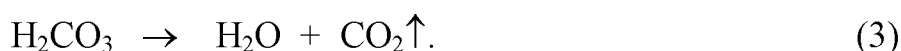
Временной она называется потому, что может быть почти полностью устранена простым кипячением воды:



Нерастворимый карбонат кальция выпадает в осадок. Карбонаты других металлов жёсткости обладают лучшей растворимостью и быстро гидролизуются в горячей воде, поэтому образуются малорастворимые основные соли и гидроксиды, например:



Одновременно с гидролизом протекает реакция термического разложения угольной кислоты:



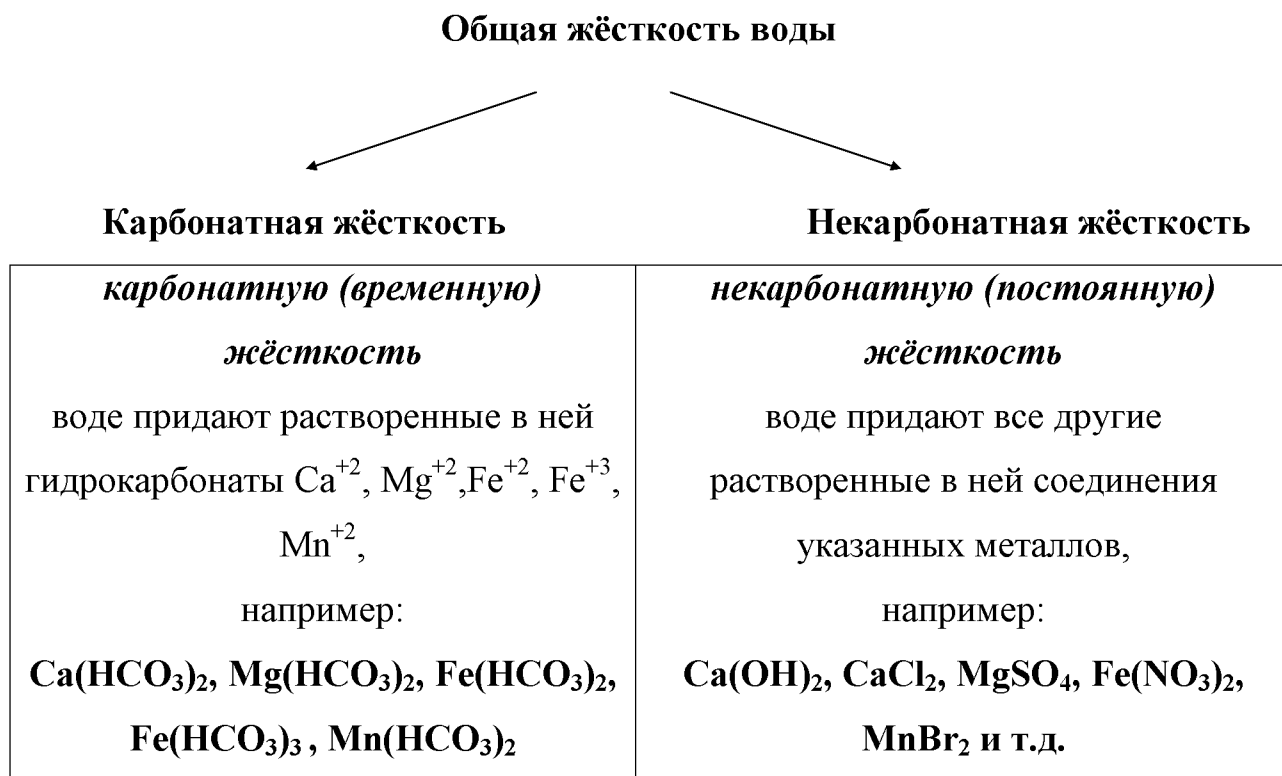
Реакция (3) способствует смещению равновесия реакций (1 и 2) вправо, гидролиз идет практически до конца.

Временная жёсткость является одной из основных причин образования **накипи**. Накипью называют нерастворимые вещества (карбонаты, гидрокарбонаты и гидроксиды металлов жёсткости), осаждающиеся на поверхности водонагревательных или водоохладительных устройств при разложении солей временной жёсткости.

Некарбонатной (или постоянной) жёсткостью называется часть общей жёсткости, эквивалентная содержащимся в воде другим отрицательным ионам (кроме ионов HCO_3^-).

Некарбонатная жёсткость не может быть устранена кипячением, поэтому её часто называют *постоянной*.

Таким образом:



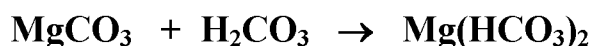
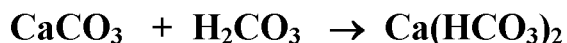
Величина общей жёсткости (J_{O}) равна сумме значений карбонатной (J_{K}) и некарбонатной ($J_{\text{НК}}$) жёсткости воды.

$$J_{\text{O}} = J_{\text{K}} + J_{\text{НК}}$$

Причины возникновения жёсткости воды

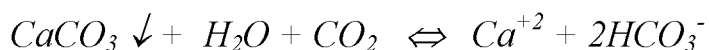
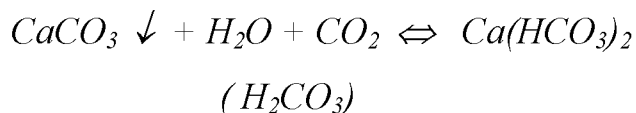
Различие в жёсткости пресных вод связано с особенностями химического состава грунта и почв, с которыми соприкасается данная вода. Формирование жёсткости природных вод происходит, в основном, в результате вымывания водой различных солей кальция и магния. Почти все из распространенных в природе солей кальция (карбонаты, силикаты, фосфаты) в чистой воде практически нерастворимы. Только сульфат кальция, месторождения которого в виде гипса довольно распространены, может непосредственно растворяться в воде. Однако жёсткость природных вод возникает не только вследствие растворения гипса. Главной причиной является другая: природные воды, поглощая из воздуха углекислый газ,

всегда содержат в небольшой концентрации растворенную уголекислоту, которая, взаимодействуя с нерастворимыми карбонатами кальция и магния (основными компонентами таких широко распространенных в природе минералов, как известняки, доломиты и пр.), переводит их в растворимые гидрокарбонаты:



Гидрокарбонаты обладают очень хорошей растворимостью в воде и переходят в раствор (растворение карбонатных пород может происходить и под действием некоторых других кислот, встречающихся в болотных и других водах).

Однако не вся свободная углекислота, растворенная в воде, обладает одинаковой активностью. Часть ее, находящаяся в равновесии с гидрокарбонатом кальция, не обладает способностью растворять карбонат кальция. Такая углекислота носит название равновесной. Процесс растворения карбоната заканчивается, как только наступает равновесие между карбонатом, свободной кислотой и гидрокарбонатом.



Осадок	Равновесная	Раствор
	углекислота.	

Если содержание свободной углекислоты в воде меньше, чем равновесное, то система оказывается неустойчивой — происходит выделение CaCO_3 . Если же содержание свободной углекислоты больше, то избыточная углекислота будет стремиться растворить карбонат кальция.

Жёсткость воды может также возникать вследствие деятельности человека. Отходы производства, продукты коррозии металлов, сточные воды могут также содержать растворимые соединения кальция, магния, железа или марганца и, следовательно, вызывать увеличение жёсткости.

Способы определения величины жёсткости воды:

Определение величины жёсткости воды имеет очень большое практическое значение. На основании анализа воды решается вопрос о возможности использования данной воды для тех или иных целей, и производятся расчеты технологии умягчения воды (уменьшения или полного устранения жёсткости).

1. Физико–химические методы (спектроскопия, ионометрия и т.д.)

Эти методы с использованием специальных приборов позволяют непосредственно определить содержание в воде ионов металлов. Общую жёсткость воды при этом рассчитывают по формуле:

$$Ж_о = \sum_{i=1}^4 \frac{C_{M_i^{+2}}}{\mathcal{E}_{M_i^{+2}}},$$

где $C_{M_i^{+2}}$ - концентрация иона Ca, Mg, Fe, Mn (мг/л); $\mathcal{E}_{M_i^{+2}}$ – эквивалентная масса иона металла (г/экв).

Величину эквивалентной массы металла рассчитывают делением его атомной массы на величину заряда катиона (для металлов, определяющих жёсткость воды, она, как правило, равна 2).

Если известно содержание в воде растворённых солей, то величину жёсткости можно рассчитать с использованием формулы для вычисления эквивалентной концентрации (нормальности) раствора (C_H):

$$C_H = \frac{\nu_{\mathcal{E}}}{V} = \frac{m}{M_{\mathcal{E}} \cdot V} \quad (\text{экв/л}),$$

где: $\nu_{\mathcal{E}}$ – число эквивалентов растворённого вещества ($\nu_{\mathcal{E}} = \frac{m}{M_{\mathcal{E}}}$), m – масса растворённого вещества (г), $M_{\mathcal{E}}$ – эквивалентная масса растворённого вещества (г/экв), V – объем раствора (л).

Эквивалентная масса связана с молярной массой вещества (M_M) соотношением:

$$M_{\text{э}} = \frac{M_{\text{м}}}{n \cdot b}$$

где: **n** – число атомов металла (в солях или основаниях), или число активных атомов водорода (в кислотах); **b** – валентность атома металла или водорода.

Например: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ($n=2$, $b=3$); $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($n=1$, $b=2$); H_3PO_4 ($n=3$, $b=1$); CH_3COOH ($n=1$, $b=1$).

Поэтому, жёсткость воды (мэкв/л) с учетом состава растворённых в воде солей можно рассчитать по формуле:

$$\text{Ж} = \sum_{i=1}^n C_{\text{н}_i} = \sum_{i=1}^n \frac{v_{\text{э}_i} \cdot 1000}{V} = \sum_{i=1}^n \frac{m_i \cdot 1000}{M_{\text{э}_i} \cdot V} \quad (\text{мЭКВ/л}).$$

2. Химические методы.

2.1. Определение карбонатной жёсткости воды с применением соляной кислоты (HCl).

Определение карбонатной жёсткости основано на титровании (прибавлении по каплям) к некоторому объёму исследуемой воды (чаще всего 100 мл) раствора соляной кислоты известной точной концентрации (как правило – 0,01 н.) в присутствии индикатора метилового оранжевого (метилоранж). При этом протекают реакции:



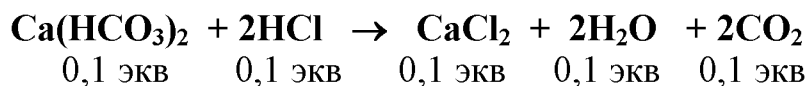
Образующийся H_2CO_3 разлагается на CO_2 и H_2O , и тем способствует течению указанных реакций практически до конца. Момент эквивалентности (завершения) реакции определяют по изменению окраски метилоранжа из жёлтого в оранжевый цвет

Этот способ применим к воде, не содержащей других кислых солей, например NaHCO_3 .

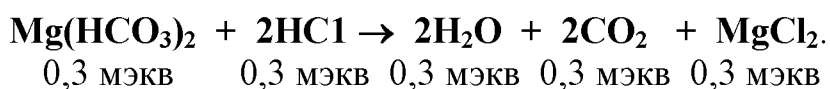
ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Все вещества реагируют между собой, и образуются в результате реакций в равных эквивалентных количествах.

Таким образом, зная количество эквивалентов или миллиэквивалентов одного из реагентов или продуктов, участвующих в реакции, можно сказать, что столько же эквивалентов, миллиэквивалентов (мэкв) каждого из других веществ, участвует в этой реакции, например:



или:



По закону эквивалентов: количество эквивалентов хлористого водорода (v_{HCl}), вступившего в реакцию, равно количеству эквивалентов гидрокарбонатов металлов $v_{\text{M}(\text{HCO}_3)_2}$ ($M = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}$), содержащихся в воде. Так как $v = C_{\text{H}} \cdot V$, то

$$C_{\text{H}}^{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}}^{\text{M}(\text{HCO}_3)_2}$$

где: C_{H} – эквивалентная (нормальная) концентрация вещества (экв/л),
 V – объем раствора (л).

Поэтому:

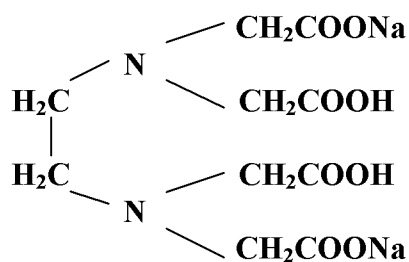
$$C_{\text{H}}^{\text{M}(\text{HCO}_3)_2} = C_{\text{H}}^{\text{HCl}} \cdot \frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Поскольку жёсткость воды измеряется в мэкв/л, то, зная объём (мл) раствора HCl (V_{HCl}) с известной концентрацией $C_{\text{H}}^{\text{HCl}}$ (экв/л), добавленного к жёсткой воде объёмом $V_{\text{H}_2\text{O}}$ (мл) до достижения момента эквивалентности (до изменения окраски метилоранжа из жёлтой в оранжевую), можно рассчитать карбонатную (временную) жёсткость (мэкв/л) по формуле:

$$\text{Ж}_K = C_{\text{H}}^{\text{HCl}} \cdot \frac{V_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

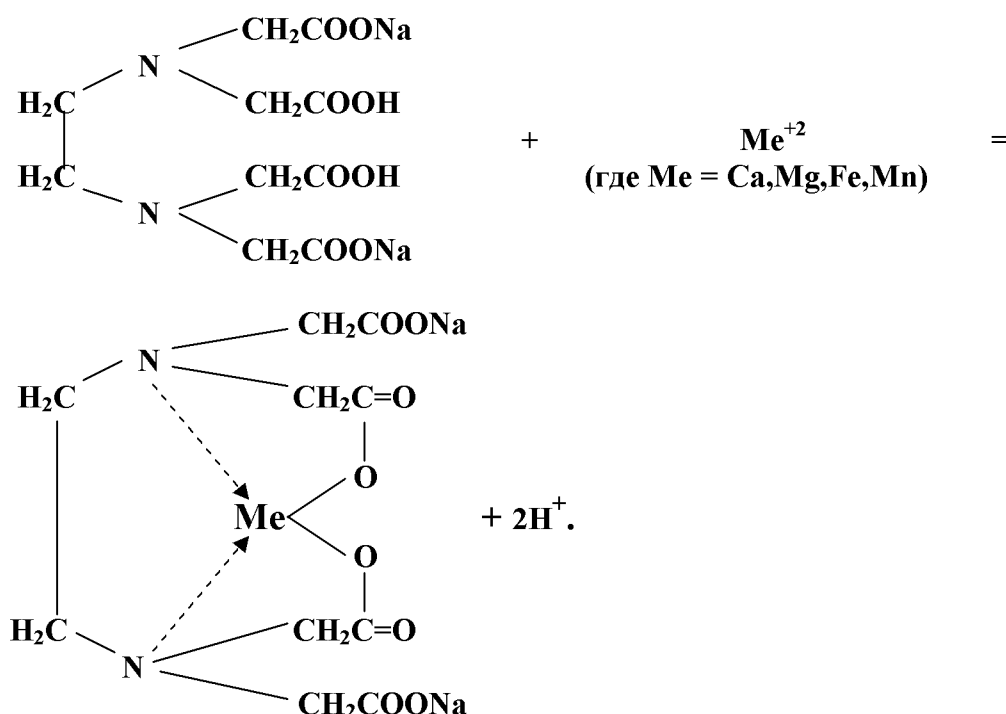
2.2 Определение жесткости воды трилонометрическим методом

Метод основан на использовании реактива, известного под названием трилон–Б (трилон–Б это динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты):



Трилон-Б относится к классу органических соединений, называемых комплексоном. В его молекуле имеются солеобразующие группы COOH , атомы водорода которых могут быть замещены на атом двухвалентного металла, и атомы азота, способные образовывать координационные связи с ионами металлов. Благодаря этим свойствам трилон-Б способен образовывать со многими катионами очень прочные внутрикомплексные соединения.

Взаимодействие трилона-Б с ионами двухвалентных металлов можно представить уравнением реакции:



Определение жёсткости воды производится в присутствии индикатора эриохром чёрного Т (хромоген чёрный). Индикатор образует с ионами двухвалентных металлов комплекс фиолетово-розового цвета, менее прочный, чем комплексы этих катионов с трилоном-Б. В процессе титрования трилон-Б вытесняет индикатор из комплексных соединений с ионами двухвалентных металлов. В момент эквивалентности, т. е. когда все ионы жёсткости будут связаны с трилоном, возникает синяя окраска свободного индикатора. Таким образом, эквивалентный момент определяется по изменению окраски раствора из розово-фиолетовой в синюю.

Взаимодействие трилона–Б с ионами двухвалентных металлов протекает лучше в слабощелочной среде и очень сильно зависит от величины рН среды. Для поддержания постоянного значения рН, перед титрованием к раствору добавляют буферную смесь, представляющую собой раствор смеси гидроксида и хлорида аммония ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) в воде.

По количеству трилона, затраченного на титрование, вычисляют общую жёсткость воды. Из закона эквивалентов следует, что количество эквивалентов трилона $\nu_{\text{тр}}$, вступившего в реакцию, равно количеству эквивалентов ионов металлов $\nu_{\text{ме}}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}$) содержащихся в воде.

Так как $\nu = C_{\text{H}} \cdot V$, то

$$C_{\text{H}}^{\text{ТРИЛОНА}} \cdot V_{\text{ТРИЛОНА}} = V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}}^{\text{Ма}},$$

где: C_{H} – эквивалентная (нормальная) концентрация вещества (экв/л),
 V – объем раствора (л).

Поэтому:

$$C_{\text{H}}^{\text{Ма}} = C_{\text{H}}^{\text{ТРИЛОНА}} \cdot \frac{V_{\text{ТРИЛОНА}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где: C_{H} – нормальность раствора (экв/л); $V_{\text{ТРИЛОНА}}$ – объём раствора трилона, использованного при титровании (мл) до изменения окраски индикатора (хромоген чёрный) из фиолетового в синий; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объём воды (мл), использованной для анализа.

Так как эквивалентная концентрация ионов металлов жёсткости в воде, выраженная в мэкв/л – это общая жёсткость воды, то

$$\text{Ж}_0 = C_{\text{H}}^{\text{ТРИЛОНА}} \cdot \frac{V_{\text{ТРИЛОНА}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Некарбонатную (постоянную) жесткость ($\text{Ж}_{\text{НК}}$) определяют по разности:

$$\text{Ж}_{\text{НК}} = \text{Ж}_0 - \text{Ж}_\text{К}.$$

Способы устранения жёсткости воды

Воды с высокой жёсткостью являются непригодными для многих технических процессов, в особенности, связанных с нагреванием воды. Цель умягчения воды – освободить ее от солей жёсткости и тем самым предотвратить образование накипи, коррозию металлов, загрязнение обрабатываемых материалов при использовании воды в технологических процессах и т. п.

Для устранения жёсткости надо удалить из воды ионы Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , например, переводя их в состав нерастворимых в воде веществ.

1. Термический метод

При нагревании воды до температур близких к кипению, $t > 85^{\circ}\text{C}$, происходит разложение гидрокарбонатов с образованием нерастворимых в воде соединений. Таким образом, устраняется только карбонатная жёсткость воды.



Труднорастворимый карбонат кальция выпадает в осадок. Карбонаты магния, железа и марганца обладает значительной растворимостью (например, растворимость MgCO_3 в воде составляет 7,58 г/л при 100°), поэтому карбонаты магния, железа и марганца, при нагревании гидролизуются до нерастворимых в воде оснований или основных солей.

Суммарные уравнения реакций термического разложения гидрокарбонатов и последующего гидролиза продуктов таких реакций приведены ниже на примере гидрокарбоната магния:



Термическое умягчение применяется только для снижения карбонатной жёсткости. На практике в чистом виде этот метод применяется редко. Обычно подогрев воды до $80\text{--}90^{\circ}$ совмещают с реагентным (химическим) методом обработки воды. Некарбонатная (или постоянная)

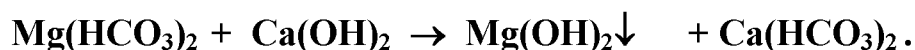
жёсткость характеризуется содержанием в воде солей сильных кислот, главным образом сульфатов и хлоридов. Эти соли при кипячении остаются в растворе, следовательно, постоянная жёсткость не может быть устранена термическим методом.

2. Реагентные (химические) методы

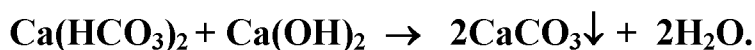
Химические методы умягчения воды основаны на использовании химических реакций, в результате которых образуются практически нерастворимые в воде соединения, выпадающие в осадок, т.е. предусматривается введение в воду веществ, реагирующих с ионами жёсткости с образованием нерастворимых в воде продуктов.

2.1. Известковый метод

При добавлении в воду гашёной извести, основным компонентом которой является Ca(OH)_2 , происходит его взаимодействие с гидрокарбонатами металлов жёсткости с образованием нерастворимых соединений (карбоната кальция и гидроксидов магния, железа или марганца), например:

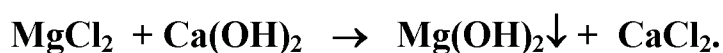


Эта реакция не приводит к изменению карбонатной жёсткости, т.к. вместо гидрокарбонатов магния, железа или марганца образуется равное эквивалентное количество гидрокарбоната кальция, также придающего воде карбонатную жёсткость. Умягчение происходит при взаимодействии гидрокарбоната кальция с гидроксидом кальция:



Таким образом, на устранение 1 мэкв/л карбонатной жёсткости, обусловленной гидрокарбонатом кальция, требуется 1 мэкв/л Ca(OH)_2 , а на устранение 1 мэкв/л карбонатной жёсткости, обусловленной гидрокарбонатами Mg, Fe, Mn – по 2 мэкв/л Ca(OH)_2 .

Соли постоянной жёсткости также могут реагировать с гидроксидом кальция, например:



Однако такие реакции приводят лишь к замещению ионов магния, железа или марганца на ионы кальция, что не приводит к изменению жёсткости, то есть известковый метод применим только для устранения карбонатной жёсткости.

Следует отметить, что количество эквивалентов добавляемой извести должно точно соответствовать содержанию гидрокарбонатов металлов жёсткости, которое определяется путем анализа умягчаемой воды.

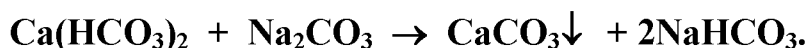
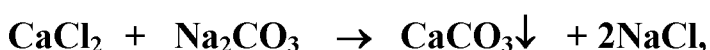
Введение в воду избытка извести наряду с устранением временной жёсткости приведёт к увеличению постоянной жёсткости за счет диссоциации непрореагировавшего гидроксида кальция и увеличения концентрации ионов кальция:



Вместо извести для устранения карбонатной жёсткости можно использовать и другие растворимые в воде гидроксиды – щёлочи: NaOH, KOH, LiOH, но они во много раз дороже извести и, по этой причине, их применяют крайне редко.

2.2. Содовый метод

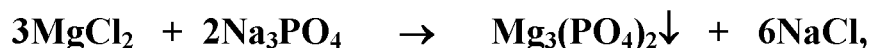
При добавлении в воду соды, основным компонентом которой является Na_2CO_3 , устраняется и постоянная, и временная жёсткость, например:



Вместо соды можно также использовать поташ и даже древесную золу, в которых содержится карбонат калия (K_2CO_3).

2.3. Фосфатный метод

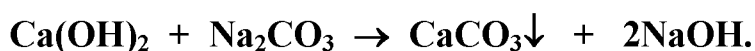
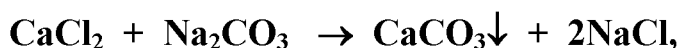
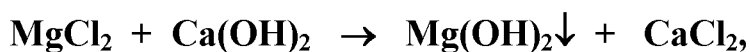
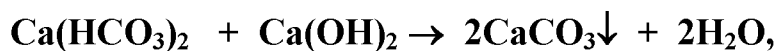
При добавлении в воду растворимых фосфатов натрия или калия, устраняется общая жёсткость воды за счет образования нерастворимых фосфатов кальция, магния, железа и марганца, например:



2.4. Известково-содовый метод

(сначала добавляют известь для устранения временной жёсткости, затем добавляют соду для устранения постоянной жёсткости и удаления избытка гидроксида кальция)

Этот метод устраняет все виды жёсткости:



Для устранения общей жёсткости воды можно также применять одну соду, но в технике преимущественно используют смесь соды с гашёной известью, что является более экономичным, так как сода значительно дороже извести. По этой же причине не рекомендуется применять вместо $\text{Ca}(\text{OH})_2$ гидроксиды натрия или калия.

3. Ионообменный способ устранения жесткости.

При ионообменном методе воду пропускают через слой гранулированных ионообменных смол – полимеров. Ионообменные смолы – это нерастворимые в воде природные или синтетические полимеры, молекулы которых содержат атомы или группы атомов, способные вступать в реакцию обмена с ионами, содержащимися в воде.

Поскольку жёсткость воды обусловлена наличием катионов кальция, магния, железа или марганца, то для устранения жёсткости используют катионообменные смолы – катиониты. В качестве катионитов обычно используют сульфированные угли или синтетические смолы. Они представляют собой твёрдые, зернистые нерастворимые в воде материалы. В их составе имеются активные функциональные группы (ионогенные группы SO_3H^+ , COOH^+ , SO_3Na^+ и др.), катионы которых способны к ионному обмену. Жёсткую воду пропускают через колонну, заполненную гранулированным катионитом. При пропускании жёсткой воды через слой катионита, происходит обмен катионов ионогенных групп на катионы металлов. При

этом содержащиеся в воде катионы металлов (Me^{+2}), придающие ей жёсткость, ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}$) осаждаются на поверхности катионита, вытесняя с неё ионы водорода или натрия, которые переходят в воду.

Если обозначить кислотную группу огромной молекулы катионита Π , а обмениваемый катион Na^+ , то формулу натрий-катионита можно условно изобразить $\text{Na}_n\Pi$. Тогда процесс умягчения воды можно схематически представить в виде уравнения реакции:

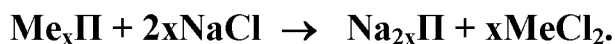


например: $x\text{CaCl}_2 + \text{Na}_n\Pi \Leftrightarrow \text{Ca}_x\text{Na}_{n-2x}\Pi + 2x\text{NaCl},$

или $x\text{MgSO}_4 + \text{Na}_n\Pi \Leftrightarrow \text{Mg}_x\text{Na}_{n-2x}\Pi + x\text{Na}_2\text{SO}_4.$

Обратимость реакций ионного обмена позволяет производить регенерацию (восстановление утраченной работоспособности) катионита. Это осуществляется путем обработки отработанного катионита раствором, содержащим в больших концентрациях обменные ионы, например, концентрированным раствором хлорида натрия.

Процесс регенерации можно представить схемой:



Эффект умягчения воды методом катионирования значительно превышает реагентный, благоприятны и экономические показатели этого метода. Поэтому умягчение воды при помощи катионирования находит широкое применение в практике. Однако следует отметить, что общая солёность воды при этом методе не уменьшается.

Развитие методов ионного обмена привело к использованию их и для частичного или полного обессоливания воды, которое стало необходимым в последние годы в некоторых областях техники и промышленности.

Способы обессоливания воды:

Умягчение воды – это удаление из воды ионов $\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}$ в виде нерастворимых соединений, при этом солёность часто не меняется.

Обессоливание – это полное удаление всех солей из воды.

Обессоленную воду часто называют дистиллированной – по названию одного из методов ее получения.

Физические методы обессоливания

1. **Перегонка (дистилляция).** Дистилляция – это испарение воды с последующей конденсацией паров. Однако, для получения хорошей дистиллированной воды, практически не содержащей растворенных веществ, необходима двух- или трехкратная дистилляция.

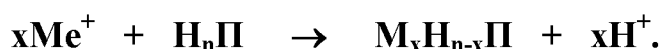
2. **Вымораживание.** При неполном замерзании воды отделяют лёд, который далее расплавляют. Как и при дистилляции, для получения хороших результатов, метод требует многократного повторения.

3. **Ультрадиализ** – фильтрация воды через сверхмелкопористые полимерные мембраны, сквозь поры которых проходят молекулы воды, но не проходят ионы солей.

4. **Обратный осмос** – при внешнем давлении выше осмотического, приложенном к раствору, происходит переход молекул воды из этого раствора через полупроницаемую перегородку (мембрану).

Ионообменный метод.

Обессоливание воды достигается путем пропускания её последовательно через две колонны. В первой колонне находится **Н–катионит**: при пропускании через него воды происходит обмен катионов металлов (Me^+) на ионы водорода. Например:



В другой колонне находится **ОН–анионит**, здесь анионы (отрицательные ионы), содержащиеся в очищаемой воде, обмениваются на гидроксидные группы OH^- .

В качестве анионитов чаще всего используют смолы, содержащие первичную аминогруппу $-\text{NH}_2$, или вторичную аминогруппу $=\text{NH}$. В водной среде они образуют радикалы $-\text{NH}_3\text{OH}$ или $=\text{NH}_2\text{OH}$, способные замещать анионы кислотных остатков (X^-), например:



Для примера рассмотрим ионообменный метод обессоливания воды, содержащей растворённый сульфат магния (рис.7):

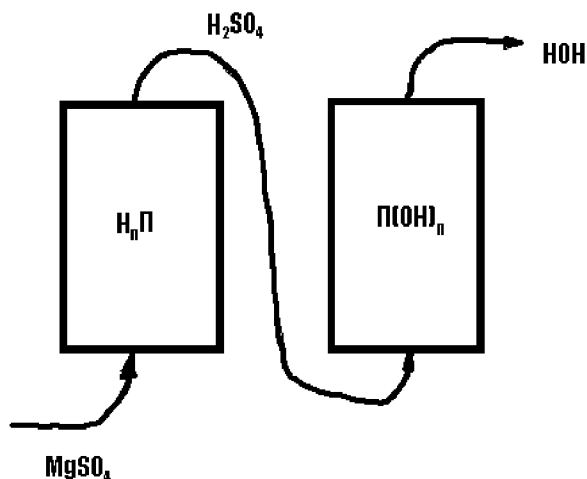
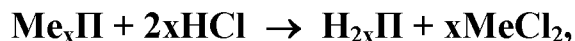


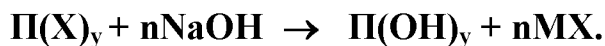
Рис.7. Схема обессоливания воды, содержащей растворённый сульфат магния, методом ионного обмена.

Этим путем достигается практически полное обессоливание воды. Следует отметить также, что метод ионного обмена не удаляет из воды растворенные неэлектролиты (в основном – органические вещества) для удаления которых обычно используют угольные фильтры.

Отработанные катионит и анионит могут быть регенерированы путём промывки: первый – раствором кислоты, например:



а второй – раствором соды или щёлочи, например:



Экономические показатели этого метода настолько благоприятны, что он успешно вытесняет из многих областей метод дистилляции (перегонки) воды, ранее обычно применявшийся для её обессоливания.