СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ

СОЛЬВАТАЦИИ

Достижения современной химии растворов однозначно указывают на то, что термодинамические и кинетические свойства растворов определяются в первую очередь сольватацией. Количественные расчеты различных свойств раствора связаны, прежде всего, со знанием энергии взаимодействия частиц растворенного вещества с молекулами растворителя. Процессы сольватации происходят из серии тонких специфических эффектов: поляризуемость, диполь-дипольные взаимодействия, образование водородных и других донорно-акцепторных связей, перенос заряда, образование обобщенных молекулярных орбиталей между частицей и молекулами растворителя, анизотропная сольватация различных частей молекулы (смешанными растворителями), изменение вращения, конформации и других свойств растворенной частицы. Это не полный перечень процессов, происходящих при образовании растворов, поэтому этим явлениям уделяется большое внимание со стороны современной теоретической и прикладной химии.

**СОЛЬВАТАЦИЯ ВЕЩЕСТВ**

**Определение понятия “сольватация”**

Термин сольватация (гидратация) был введен в химическую науку в 1891 году А.И. Каблуковым для представления о существовании в растворах электролитов комплексных соединений ионов с водой. Термин “гидратация” - частное от понятия “сольватация” применительно к водным растворам. Наиболее общим определением понятия сольватации можно считать такое: сольватация – это явление взаимодействия частиц растворенного вещества с молекулами растворителя.

К.П. Мищенко и Г.М. Полторацкий, изучившие термодинамику и строение водных и неводных растворов электролитов, так определяют сольватацию: “В бесконечно разбавленном растворе под сольватацией следует понимать всю сумму изменений, вызываемых появлением ионов электролитов в растворе”.

Г.А. Крестов, исходя из термодинамического подхода к процессу растворения типичных электролитов, формулирует: “Под сольватацией следует понимать совокупность изменений, связанных с образованием ионного раствора определенного состава из ионов в газообразном состоянии и жидкого растворителя”.

О.Я. Самойлов, изучивший структуру водных растворов электролитов и гидратацию электролитов, определяет сольватацию как влияние ионов или молекул растворяемого вещества на структуру растворителя (в частном случае, воды). При этом гидратация ионов понимается Самойловым не как связывание определенного числа молекул растворителя, а как действие ионов на трансляционное движение ближайших к ним молекул растворителя. Прочное связывание ионами ближайших молекул растворителя представляется как предельный случай уменьшения подвижности этих молекул.

Суть всех вышеприведенных частных определений одна, и заключается в следующем современном определении: “Под сольватацией нужно понимать совокупность энергетических и структурных изменений, происходящих в растворе при взаимодействии частиц растворенного вещества с молекулами растворителя”.

Как видим, современное определение явления сольватации охватывает сольватацию веществ любой природы (электролитов и неэлектролитов) в любом (полярном и неполярном) растворителе.

**Механизм сольватации**

В настоящее время нет единой точки зрения на механизм сольватации, так как процесс взаимодействия растворенной частицы с молекулами растворителя зависит от многих факторов (прежде всего от природы растворяемого вещества и растворителя).

Если сольватируемое вещество неэлектролит, то сольватацию можно разделить на “физическую” и “химическую”. Если в растворе происходит образование комплексов типа менделеевских гидратов, то химические силы будут намного превосходить другие силы и дадут наибольший вклад в энергию взаимодействия.

Следующая по величине химическая сила – водородная связь. Через водородную связь происходит гидратация многих неэлектролитов молекулами воды. В системах, где отсутствуют химические силы, сольватацию можно описать межмолекулярными взаимодействиями физического (электростатического) типа: диполь-дипольные и дисперсионные взаимодействия.

Если сольватируемое вещество электролит, то сольватация происходит очень сильно, особенно в полярных растворителях (например, в воде), благодаря взаимодействию заряда ионов с молекулой растворителя. Однако, как считает К.П. Мищенко, наличие заряда не исключает другие виды взаимодействия, а лишь накладывается на них. Таким образом, сольватацию электролитов тоже можно разделить на “физическую” (электростатическую) и “химическую”. Химическая составляющая сольватации является определяющей в том случае, если центральная частица растворенного вещества сильный комплексообразователь. Например, образование даже твердых гидратов солей Cu, Mg, Ca, Fe и многих других металлов является типичным процессом комплексообразования.

Благодаря заряду сольватация ионов носит ближний и дальний характер и соответственно связана с энергией ближнего и дальнего взаимодействия. В связи с этим Дж. Бокрис (1949 г.) использовал термины “первичная” и “вторичная” гидратация. Первичная сольватация включает молекулы растворителя, находящиеся вблизи иона, лишенные поступательной степени свободы и совершающие броуновское движение вместе с ионом как одна частица. Вторичная сольватация состоит из молекул растворителя, взаимодействующих с частицами растворенного вещества за счет дальнего действия ионов через первичный сольватный (гидратный) слой. Ближнее взаимодействие относится к сильному, а дальнее к слабому, что основано на изменении силы и энергии взаимодействия с расстоянием. Поэтому принято считать, что вокруг частицы растворенного вещества расположены две сольватные оболочки – первичная и вторичная. Число молекул растворителя в первичной сольватной оболочке называют координационным числом или просто числом сольватации nS данной частицы, значение которого зависит от природы данной частицы и растворителя, а также от температуры. Молекулы, входящие во вторичную сольватную оболочку оказывают влияние на протекающие в растворе процессы за счет взаимодействия их с первично сольватированной частицей.

Сложный случай наблюдается в растворах с низкой диэлектрической постоянной, где существуют целый ряд разного рода частиц растворенного электролита: ионы, ионные пары, молекулы, ионные тройники и т.п.

При изучении сольватации ионов интересно сопоставить величины подвижности и величины кристаллографических радиусов ионов. Согласно уравнению Стокса Ui=Ze/6πηr можно ожидать, что максимальному радиусу (r) соответствует минимальная электрическая подвижность (Ui) ионов. По кристаллографическому радиусу ионы щелочных металлов, расположены в ряд:

rK, : Li+ < Na+ < K+ < Rb+ < Cs+

А по электрическим подвижностям эти ионы располагаются в такой же ряд:

Ui, м2/В⋅с: Li+ < Na+ < K+ < Rb+ < Cs+,

т.е. чем меньше ион, тем меньше его электрическая подвижность, которая противоречит вышеприведенному уравнению подвижности.

Это противоречие легко можно понять, если представить, что ионы в растворе находятся не в “голом”, а сольватированном виде. Согласно электростатической теории сольватации, ионы с меньшими радиусами характеризуется большей энергией сольватации благодаря большей плотности заряда: ρ=Z/rK. Чем сильнее сольватирован ион, тем больше его радиус, которого принято называть стоксовским (rСТ). В ряду ионов щелочных металлов катионы лития благодаря самому малому размеру (rK) обладает большей плотностью заряда, следовательно, более сильной сольватацией, и размер сольватированного иона лития (rСТ) становится больше, а электрическая подвижность меньше, чем у остальных ионов щелочных металлов. Эти ионы по своим стоксовским радиусам располагаются в ряд:

rСТ, : Li+ > Na+ > K+ > Rb+ > Cs+,

который согласуется с уравнением Стокса.

О.Я. Самойлов разделяет сольватацию на ближнюю и дальнюю. Ближняя, по Самойлову, отражает взаимодействие ионов с ближайшими молекулами растворителя, непосредственно окружающими ионы, дальняя – взаимодействие ионов с молекулами растворителя, не являющимися непосредственным окружением иона, а находящимися далее от них. При этом гидратация ионов понимается Самойловым не как связывание определенного числа молекул растворителя, а как (разрушающее или укрепляющее) действие ионов на структуру воды, которое оценивается влиянием иона на трансляционное движение ближайших молекул воды. При укрепляющем действии ионов на структуру растворителя происходит явная сольватация, а при разрушающем действии сольватацию принято называть отрицательной.

Таким образом, имеются два подхода к объяснению явления сольватации частиц растворенного вещества с молекулами растворителя. Один из них основан на учете взаимодействия ион – растворитель с образованием связи иона с определенным числом молекул растворителя. Г.А Крестовым сольватация связана с “представлениями о термодинамической устойчивости агрегата ион – молекулы растворителя”, которая определяется общей энергией взаимодействия между ионами и молекулами растворителя. В связи с этим она называется “термодинамической сольватацией”, связанной с термодинамическими свойствами растворов.

Во втором подходе сольватацию рассматривают с точки зрения изменения межмолекулярного взаимодействия растворителя, т.е. сольватация оценивается с позиции влияния ионов на трансляционное движение окружающих их молекул растворителя (воды). Устойчивость ближнего окружения оценивается по скорости их обмена с молекулами растворителя второго, дальнего плана, которая считается зависимой не от полной энергии взаимодействия, а от ее изменения на малых расстояниях вблизи иона. Сольватация называется “кинетической” и рассматривается в неразрывной связи с кинетическими свойствами растворов (вязкость, электрическая проводимость, диффузия и др.). Обе точки зрения на гидратацию (сольватацию) ионов едины и взаимно дополняют друг друга. Более полная и правильная картина явления сольватации ионов может быть представлена с учетом особенностей двоякого подхода взаимодействия ионов с молекулами растворителя с образованием жидкого гидрата того или иного состава и характера взаимообмена молекул воды в зависимости от степени специфичности этого взаимодействия. При этом энергия взаимодействия иона с молекулами растворителя и молекул растворителя между собой является общей основой для этих двух подходов к процессу сольватации.

**Числа сольватации и координации**

Числа координации отражают число молекул воды, находящихся в той или иной координационной сфере, окружающих ион. Числа гидратации (сольватации), или гидратное (сольватное) число, - исторически сложившийся термин, под которым понимается число молекул воды (растворителя), входящее в состав жидкого гидрата, которое и стремимся обнаружить в растворе и количественно оценить при помощи различных физико-химических методов. Для этого в различные формулы расчета закладываются параметры, исходя из наших представлений о том, какими величинами данного свойства должны обладать молекулы растворителя (в частности воды) в свободном состоянии и молекулы растворителя, связанные с сольватируемой частицей в жидкий сольват.

Данные по числам сольватации и координации следует рассматривать с точки зрения сопоставимости результатов, полученных различными методами, согласованности данных различных авторов по одному и тому же методу, а также с позиции степени соответствия этих величин предполагаемому числу молекул растворителя, связанных с частицей, входящими в состав жидких сольватов

Для ионов с относительно малыми размерами и большими плотностями заряда числа гидратации получаются меньше и больше ожидаемого числа молекул воды ближней координации. Числа гидратации, определенные для тех же ионов по термодинамическим свойствам, в частности по активности, могут быть и меньше, и больше по сравнению с найденными по кинетическим свойствам. В случаях, когда числа гидратации получаются больше предполагаемого числа молекул воды, непосредственно координирующихся ион, считают, что в числа гидратации входит некоторое число молекул воды дальней координации. Таким образом, **под числом гидратации подразумевают число координированных молекул воды вблизи и далее от иона.**

Для того чтобы понять природу чисел гидратации, их связь с числом координации следует рассмотреть механизм формирования окружения иона с энергетической стороны, ибо условия, обеспечивающие вход соответствующих молекул воды в состав устойчивого гидрата в растворе, заложенные в различные уравнения расчета, определяются в конечном счете относительной энергией процесса взаимодействия иона с молекулами воды по сравнению с энергией межмолекулярного взаимодействия. Энергетика – фактор, определяющий количественную связь гидратации с соответствующими физико-химическими свойствами растворов.

Таким образом, выясняется, что числа гидратации не всегда являются простым, прямым зеркальным отражением числа молекул воды, входящих в состав жидкого гидрата в растворе, а находятся в более сложной зависимости от него, от состояния молекул воды, окружающих заряженные частицы ионов, ионных пар, их ассоциатов, от числа координации. Числа гидратации нельзя заменить числами координации, ибо числа координации зависят прежде всего от геометрической, пространственной возможности взаимного расположения частиц в растворе, тогда как числа гидратации определяются относительной энергетической характеристикой этих частиц, отражением которых являются величины соответствующих свойств растворов. Поэтому числа гидратации и числа координации тесно связаны и изучение количественной связи между ними и свойствами растворов как способ исследования растворов электролитов не утратило еще своей актуальности.

**Экспериментальные методы определения чисел сольватации**

В настоящее время известны более 25 физико-химических методов исследования растворов, кристаллогидратов и определения чисел сольватации (в частности, чисел гидратации). Как правило, методы, применяющиеся для определения чисел сольватации ионов, дают возможность определить либо сумму чисел сольватации ионов, образующих электролит, либо разность. Только немногие методы позволяют непосредственно определить числа сольватации отдельных ионов. При расчетах числа сольватации одного из ионов находят на основании теоретических расчетов или принимают равным нулю, например, считают, что анионы галогенов не сольватированы вовсе (что не всегда верно!) и все число сольватации электролита относят к катиону.

**Определение чисел сольватации по подвижности ионов**

Одним из классических способов определения числа молекул, непосредственно окружающих ион, является расчет на основании данных по числам переноса. Число переноса катиона – это отношение подвижности катиона к сумме подвижностей катиона и аниона:

t+ =  (1.1)

Соответственно число переноса аниона – это отношение подвижности аниона к сумме подвижностей аниона и катиона:

t-= (1.2)

Сумма чисел переноса ионов (катиона и аниона) равна единице:

t++t-=1. (1.3)

Числа переноса катиона и аниона на основании схемы Гитторфа определяют по изменению концентрации (ΔС) в анодном и катодном пространстве:

t+= (1.4)

и

t-=. (1.5)

Подсчитанные таким путем числа переноса будут правильными, если изменение концентрации в катодном и анодном пространстве является результатом только перемещения и разрядки ионов. Однако если катионы (или анионы), двигаясь к катоду (или аноду) не только уходят сами из анодного (катодного) пространства, но и уносят некоторое количество растворителя, то изменение концентрации в катодном (и анодном) пространстве будет так же следствием переноса растворителя ионами.

Введем понятие истинной подвижности Uист, в отличие от обычно определяемой подвижности U, которую принято называть кажущейся подвижностью. Соответственно введем истинные t′ и кажущиеся t числа переноса. Установим соотношение между ними. При прохождении одного фарадея электричества анионы переносят в сторону анода (1 - t′+′)⋅n- молей воды, катионы в сторону катода t′+⋅n+ молей воды. Всего из анодного в катодное пространство будет перенесено Б молей воды:

Б=(1-t′+′)⋅n--t′+⋅n+, (1.6)

где n-  и n+ -числа молей аниона и катиона соответственно.

Число переноса t равно кажущемуся числу моль⋅эквивалентов электролита, а t′ - истинному числу моль⋅эквивалентов, перенесенных из анодного (или катодного) пространства. Разность этих двух величин определяется числом моль⋅эквивалентов электролита, которое было бы растворено в Б молях воды, т.е. Б (где NЭ и NP – мольная доля соответственно электролита и растворителя). Следовательно

t+ - t′+ = ⋅Б = сБ, (1.7)

где с = – концентрация, выраженная отношением чисел молей.

Для анионов

t- - t′- = -⋅Б. (1.8)

Величину Б можно определить по характеру изменения зависимости между t и с. Действительно, дифференцирование уравнения (1.7) дает

. (1.9)

Этот способ определения чисел сольватации недостаточно точен, т.к. с увеличением концентрации числа переноса изменяются не только в связи с изменением количества растворителя, перенесенного ионами, но и в связи с изменением подвижности в результате межионного взаимодействия. Кроме того, этим путем можно определить только разность в числах сольватации ионов.

Один из распространенных методов определения чисел сольватации состоит в том, что к раствору электролита добавляют неэлектролит, т.е. вещество, которое не переносится током (чаще всего сахар). В первом приближении можно считать, что сахар не вступает в сольватную оболочку. Тогда, если одновременно с наблюдением за изменением концентрации электролита проследить за изменением концентрации сахара, можно установить количество воды, переносимое ионами. Концентрация сахара либо будет уменьшаться, если количество перенесенной воды будет превышать количество унесенной, либо увеличиваться, если будет обратное соотношение.

Изменение концентрации неэлектролитов, которое наблюдается в катодном или анодном пространстве, является результатом сольватации обоих ионов, и, следовательно, этим путем можно определить только разницу между числами сольватации обоих ионов. Однако если число сольватации одного иона принять за стандарт, тогда можно сравнить числа сольватации между собой.

**Методы, основанные на законе Стокса и скорости диффузии**

Один из методов определения чисел сольватации основан на определении радиуса иона непосредственно из закона Стокса, т.е. исходя из уравнения



По этому уравнению, из подвижности (U), вязкости (η) среды определяют величину радиуса (r) иона, а на основании r – объем иона 4/3(π). Полученный объем сольватированного иона сравнивают с объемом несольватированного иона, основываясь на кристаллографическом радиусе иона 4/3(π). Разность между этими объемами является объемом сольватной оболочки:

ΔV = 4/3(π) - 4/3(π). (1.10)

Если этот объем разделить на объем одной молекулы растворителя, то найдем число всех молекул, присоединенных к иону, т.е. число сольватации данного иона.

На основании таких данных показано, что водная оболочка вокруг иона состоит из нескольких слоев молекул воды.

Близким по идее к рассмотренному выше методу является метод диффузии. По этому методу, исходя из скоростей диффузии, определяют коэффициент диффузии:

. (1.11)

Исходя из коэффициента диффузии (D) и вязкости (η) раствора, измеренных при данной температуре (Т), определяют радиус (rС) и объем сольватированного иона. Вычитая из полученного объема собственный объем иона, находят объем сольватной оболочки (ΔV) и определяют числа сольватации.

Метод, основанный на определении скорости прохождения ионов через мембраны, в принципе не отличается от способа, основанного на скорости диффузии.

**Определение чисел сольватации по влиянию электролитов на свойства растворов неэлектролитов**

Кроме рассмотренных выше существуют ряд методов, в которых определяется сольватация всего электролита, т.е. обоих ионов. Обычно эти способы основаны на влиянии электролитов на различные свойства растворов неэлектролитов.

Один из наиболее распространенных методов основан на изучении влияния солей на растворимость неэлектролитов. Впервые вопрос о влиянии солей на растворимость неэлектролитов, преимущественно газов, изучался Сеченовым, который установил, что растворимость газа в присутствии электролита равна его растворимости в отсутствии электролита, умноженной на величину е-kС:

S = S0⋅е-kС, (1.12)

где S0 – растворимость газа в отсутствии электролита; k – константа; С – концентрация электролита.

При добавлении солей понижается растворимость не только газов, но и жидкостей. Это явление носит название “высаливание”. Одной из причин высаливания является сольватация солей молекулами растворителя, в результате чего свободных молекул растворителя в растворе становится меньше и растворимость неэлектролита падает. Если предположить, что для растворения данного количества неэлектролита требуется определенное количество молекул растворителя, то по уменьшению растворимости можно определить, какое количество воды соединилось с электролитом. Например, 55,5 моль воды в отсутствии соли растворяют 3 моль фенола, а в одномолярном растворе NaCl те же 55,5 моль растворяют 2 моль фенола. Если 3 моль фенола соответствует 55,5 моль воды, то 2 моль фенола соответствует только 37 моль; 18,5 моль воды не участвует в растворении. Эта часть воды соединена с солью.

Подобный же расчет для 3 М раствора NaCl показывает, что на одну молекулу соли приходится уже только восемь молекул воды.

Кроме этого способа определения чисел сольватации существуют другие методы, в основе которых лежит та же идея. Это – исследование сольватации по влиянию солей на изменение поверхностного натяжения и на изменение адсорбции. Оба способа аналогичны. В них устанавливается зависимость адсорбции или поверхностного натяжения от концентрации, например, анилина или фенола в присутствии соли и в отсутствии соли. Поверхностное натяжение снижается, а величина адсорбции повышается по мере добавления соли.

Расчет делается из того предположения, что концентрация фенола, рассчитанная на свободное количество воды, одна и та же в тех случаях, когда наблюдается одинаковая величина адсорбции или поверхностного натяжения.

Концентрация фенола в чистой воде С0 больше, чем в растворе С1. Однако действительные концентрации при одном поверхностном натяжении в растворе соли и в воде равны. Концентрация в растворе соли увеличилась в результате того, что часть воды связана с солью. Отсюда рассчитывается, какое количество воды связано с солью.

Можно определить сольватацию по влиянию солей на распределение неэлектролитов между несмешивающимися жидкостями, например, на распределение фенола между водой и бензолом, в котором соль нерастворима. Прибавление соли смещает распределение фенола в сторону увеличения концентрации бензольного раствора. Исходя из изменения константы распределения, определяют числа гидратации. Эти числа приведены в таблице 1 вместе с другими данными о сольватации, полученными по исследованиям влияния солей на свойства неэлектролитов.

По мере увеличения концентрации, числа гидратации солей постепенно падает. Числа сольватации обычно меньше чисел гидратации.

Таблица 1Числа гидратации солей

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Метод | Неэлектролит | Числа гидратации | | | | |
| NaCl  1М | NaBr  1М | KCl  1М | KBr  1М | LiCl  1М |
| Растворимость | Н2 | 11,0 | - | 10,0 | - | 8,0 |
|  | О2 | 15,0 | - | 10,0 | 8,6 | - |
|  | N2O | 12,0 | 11,0 | 8,7 | 7,6 | 10,0 |
|  | C6H5NH2 | 16,5 | - | - | - | 13,0 |
|  | (C2H5)2O | 23,5 | - | - | - | 18,5 |
|  | CH3COOC2H5 | 18,0 | 14,0 | 17,0 | 12,5 | - |
| Коэффициент распределения | CH3COOC2H5 | 16,0 | - | 14,0 | - | - |
|  | C6H5OH | 20,0 | - | - | - | 12,5 |
| Адсорбция | C6H5OH | 20,0\* | 17,5 | 16,0 | 9,0 | 19,0\*\* |

\*При 3 М NaCl число гидратации 13,0

\*\*При 3 М LiCl число гидратации 12,0

**Термохимический метод определения чисел   
сольватации**

О.Я. Самойловым предложен термохимический метод определения чисел гидратации ионов. Метод основан на представлениях о том, что протон в растворе не закреплен за определенной молекулой воды и известное время пребывает у каждой молекулы. Благодаря этому можно считать, что протон сообщает всем молекулам воды определенный заряд и что каждая молекула воды выступает как положительный ион с зарядом, в n раз меньшим заряда протона, если n – число молекул воды, приходящихся на один протон.

Известно, что теплота растворения соли зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Так, теплота растворения LiCl и NaCl в растворах HCl зависит от ее концентрации. Самойлов объясняет это обстоятельство тем, что, благодаря наличию положительного заряда на молекулах воды, происходит их некоторое дополнительное отталкивание от положительных ионов и притяжение к отрицательным; т.к. размеры анионов больше, заряды в основном сказываются на взаимодействии воды с катионами. Дополнительное отталкивание уменьшает положительные тепловые эффекты и увеличивает отрицательные. Основываясь на этом, Самойлов разработал термохимический метод определения чисел гидратации. Эти числа для катионов щелочных металлов оказались равными примерно 4, а для анионов – от 4 до 5. Автор считает, что гидратное число 4 соответствует наименьшему нарушению структуры воды при образовании раствора ионов.

**Представления Самойлова о гидратации ионов**

Самойлов рассматривает гидратацию не как связывание ионами того или другого числа молекул воды, а как влияние ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды. Оказалось, что некоторые ионы уменьшают подвижность ближайших молекул воды, а около других ионов подвижность воды становится большей. Последнее явление названо Самойловым “отрицательной гидратацией”. Такой подход представляет прежде всего интерес при рассмотрении гидратации ионов, не слишком сильно связывающих молекулы воды, но он имеет и более общее значение, так как прочное связывание воды можно представить как предельный случай уменьшения ее подвижности.

Самойлов считает, что хотя полная энергия взаимодействия иона с молекулами воды очень велика и заметно больше энергии взаимодействия между молекулами воды, процесс обмена с ближайшими молекулами воды никак не связан с энергией удаления молекул воды из сольватной оболочки.

Следует предположить, что частота обмена (коэффициент диффузии) определяется потенциальным барьером, отделяющим молекулы воды в гидратной оболочке от молекул воды, не связанных с ионом. Обмен зависит не от полной энергии взаимодействия, а от изменения энергии на очень малых расстояниях вблизи иона. В связи с этим можно ожидать любой характер влияния ионов на трансляционные движения молекул воды. Самойлов считает, что представления о связывании воды в гидратную оболочку не являются общими. Общий подход следует основывать на рассмотрении влияния ионов на трансляционное движение ближайших к иону молекул. Если обмен ослаблен, то гидратация иона значительна. По мере того как частота обмена возрастает, гидратация ослабляется.

Рассмотрим с этой точки зрения первичную и вторичную сольватации. По Самойлову, первичная сольватация определяется только кинетическими факторами, т.е. обменом, в то время как вторичная сольватация определяется влиянием поля иона. Эта дальняя сольватация и определяет в основном величину энергии сольватации.

Оценка подвижности молекул воды вблизи иона производится Самойловым из следующих соображений. Как уже говорилось, жидкостей, в том числе и молекулы воды находясь в молекулы окружении себе подобных, пребывают в стационарном состоянии в течение среднего времени *τ*. Этому времени соответствует величина потенциального барьера Е. Среднее время пребывания молекул около иона характеризуется временем τ′. Время *τ ≠ τ′*. Времени *τ′* соответствует энергия активации *Е+ΔЕ*. Величина ΔЕ показывает изменение потенциального барьера под влиянием иона. Следовательно, характер гидратации иона в растворе определяется отношением *τ′/τ* и величиной *ΔЕ*. Если ион прочно связывает молекулы воды, то *τ′/τ* и *ΔЕ* велики. Из уравнения (1) следует, что

*τ′ = τ0e(E+ΔЕ) /RT*, (1)

следовательно

*τ′/τ = eΔЕ /RT* . (2)

Таким образом, характер гидратации определяется величиной *ΔЕ*. Расчет величины *ΔЕ* может быть сделан, исходя из влияния температуры на подвижность ионов (*Ui*) и вязкость растворов (*ηi*). На основании представлений о строении жидкостей Самойлов вывел уравнение Писаржевского – Вальдена

*Ui⋅ηi = const*,

из которого следует, что

 . (3)

Как известно, вязкость жидкости зависит от энергии активации переноса Е. В рассматриваемом нами случае

*ηi = BiTe(E+ΔЕ) /RT.*

Соответственно зависимость вязкости чистой воды от температуры

*η = BTeE/RT.*

В обоих уравнениях коэффициент В не зависит от температуры (Т). Дифференцируя оба уравнения и сравнивая дифференциалы:

. (4)

Подставляя выражения (2.9) в уравнение (2.8), получим:

. (5)

Таким образом, из сравнения величин температурных коэффициентов подвижности и вязкости можно найти знак и величину ΔЕ. Ниже приведены температурные коэффициенты подвижности и величины энергии ΔЕ (при 21,5 оС):

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Li+ | Na+ | K+ | Cs+ | Cl- | Br- | I- | Mg2+ | Ca2+ |
|  | 2,65 | 2,44 | 2,17 | 2,12 | 2,16 | 2,15 | 2,13 | 2,54 | 2,54 |
| τi | 0,78 | 0,98 | 1,33 | 1,65 | 1,81 | 1,96 | 2,20 | 0,78 | 1,06 |
| ΔЕ, кДж/моль | 3,05 | 1,05 | -1,05 | -1,38 | -1,13 | -1,21 | -1,34 | 10,92 | 1,88 |

Сравнение этих величин с коэффициентом вязкости =0,024 говорит о том, что для ионов Mg2+, Ca2+, Li+,Na+ *ΔЕ>0*, а для ионов с большими радиусами K+, Cs+, Cl-, Br-, I- *ΔЕ<0*. Таким образом, имеют место два случая: 1) *ΔЕ>0* и соответственно *τ′/τ >* 1; 2) *ΔЕ<0* и *τ′/τ* < 1.

Первый случай соответствует связыванию ближайших молекул воды; во втором случае молекулы воды вокруг иона становятся более подвижными. Последнее явление и названо Самойловым отрицательной гидратацией. Он считает, что представления об обмене в гидратной оболочке не противоречат тому факту, что гидратация ионов всегда сопровождается выделением большого количества энергии. По его мнению, большой эффект соответствует дальнейшей гидратации иона, хотя почти 70 % энергии выделяется при гидратации за счет ион-дипольного взаимодействия. Самойлов считает, что установление отрицательной гидратации приводит к необходимости отказаться от представлений о связывании молекул воды ионами. Он подчеркивает, что обмен молекул воды зависит не от полной энергии гидратации, составляющей десятки кДж на моль воды, и полной энергии взаимодействия молекул воды *ω*, также имеющей порядок 41,8 кДж/моль, а от изменения энергии на малых расстояниях Δh и Δ*ω*, имеющих порядок 4,18 кДж/моль. За счет более быстрого падения энергии взаимодействия молекул при *Н >> ω* может иметь место соотношение *Δh >> Δω*. Основываясь на развитых представлениях, Самойлов объясняет увеличение активности воды в растворах солей, ионы которых имеют отрицательную гидратацию, и рассматривает связь подвижности ионов с коэффициентом самодиффузии.

Таким образом, самым важным в работах Самойлова является привлечение к рассмотрению свойств ионов в растворах (гидратация, подвижность) современных представлений о структуре жидкости. Рентгеноструктурными исследованиями было показано, что концентрированные растворы электролитов, особенно при низких температурах, характеризуются структурами, близкими к структурам соответствующих кристаллогидратов, и координационные числа ионов соответствуют их координационным числам в кристаллогидратах.

Таким образом, с ростом концентрации происходит переход от структуры чистой воды к структуре кристаллогидрата. Самойлов считает, что в некоторой области концентраций, особенно при низких температурах в растворах может существовать одновременно две структуры: структура воды и структура кристаллогидрата. Такие растворы были названы “квазиэфтектическими”.

Однако, кажется еще преждевременным отказываться от сложившихся классических представлений о том, что ион в растворе окружен облаком из молекул растворителя, движущихся вместе с ним.

Определением чисел сольватации и выяснением структуры растворов не исчерпывается вопрос о сольватации. Следует не только установить, какое число молекул воды присоединяется к иону и какие изменения происходят в структуре растворителя, но и установить, каковы энергетические изменения при взаимодействии между ионом и молекулами растворителя.

Ранее было отмечено, что это один из центральных вопросов теории растворов. Чтобы произошло растворение соли, нужно преодолеть взаимодействие между ионами, т.е. преодолеть энергию кристаллической решетки. Энергия, выделяющаяся при растворении соли, равна разности между суммой энергии гидратации ионов и энергией кристаллической решетки:

*Uраст = ΣUгидр – Uкр*. (6)

Если величина разности этих энергий положительна, т.е. *ΣUгидр* превосходит энергию кристаллической решетки, то будет происходить растворение соли. Если величина *ΣUгидр* меньше величины энергии кристаллической решетки, то растворение не происходит.

Так как различие между энтальпией и энергией Гиббса для конденсированных систем невелико, то по теплоте растворения и энергии кристаллической решетки можно определить теплоту гидратации или сольватации ионов.

Темы самостоятельной работы студентов

1. Теоретические основы работ Д.И.Менделеева и его учеников в области гидратной теории растворов.
2. Теоретическое обоснование взглядов О.Я.Самойлова на структуру водных растворов электролитов и гидратацию ионов.
3. Теоретическое обоснование термодинамики ионных процессов в растворах по работам Крестова Г.А.
4. Современные взгляды на гидратацию и растворение солей.

Литература

1. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
2. Мищенко К.П., Полтарацский Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., 1976. 328 с.
3. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., 1957. 179 с6
4. Каблуков А.И. Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учениями о химическом равновесии. М., 1981. С.86.
5. Бакеев М.И. Гидратация и физико-химические свойства растворов электролитов. Алма-Ата:Наука, 1978. 242 с.
6. Бакеев М.И. Основы теории гидратации и растворения солей. Алма-Ата: Наука, 1990. 134 с.
7. Шабикова Г.Х., Сыздыкова Л.И.Современное состояние теории сольватации и растворения.Алматы. 2004. 136 с.