**Краткий курс лекций по дисциплине «Теории и проблемы физической химии»**

**Лекция № 1.**

**Тема:** Концепции физической и химической (гидратная) теории растворов.

**Цель:** Дать сравнительную оценку физической и химической теории растворов.

Одним из основных разделов современной физической химия является молекулярная теория растворов. Исследования свойств растворов, предпринятые на рубеже XIX - XX вв. привели к созданию так называемой физической теории растворов, построенной на аналогии между растворами и смесями газов. При этом предполагалось, что молекулы растворенного вещества и растворителя в известной мере индифферентны (безразличны) по отношению друг к другу.
Однако, хотя физическая теория хорошо описывала поведение растворов неэлектролитов, все попытки применения найденных закономерностей по отношению к растворам электролитов, были безуспешными. Химическая, или гидратная [теория растворов](http://chem21.info/info/7017) [была](http://chem21.info/info/1330306) в основном разработана в 60-х годах Д. И. Менделеевым и развита впоследствии в работах И. А. Каблукова, В. А. Кистяковского и Н. С. Курнакова. Менделеев считал, что [растворы - жидкие](http://chem21.info/info/6279) непрочные [определенные соединения](http://chem21.info/info/17798), находящиеся в [состоянии диссоциации](http://chem21.info/info/702392). На [основе экспериментальных](http://chem21.info/info/1613167) данных по измерению [плотностей спиртово-водных растворов](http://chem21.info/info/66514) и по [построенным кривым](http://chem21.info/info/33818), характеризующимся изломами, Менделеев установил [образование гидрата](http://chem21.info/info/511948) состава ROH ЗН2О. Следовательно, целый ряд свойств, как например, [изменение плотности](http://chem21.info/info/120238), вязкости, [тепловые эффекты растворения](http://chem21.info/info/695832), не аддитивность [свойств растворов](http://chem21.info/info/6270) в сравнении со [свойствами чистых компонентов](http://chem21.info/info/224354) и т. д., послужили основанием для развития [гидратной теории](http://chem21.info/info/354513) растворов. Исторически так сложилось, что физическая и химическая теория растворов дополняли друг друга и совместно пытались объяснить многие физические и химические процессы, наблюдаемые в растворах слабых и сильных электролитов. Это были наиболее ранние работы Гротгуса, Фарадея, первая количественная теория Аррениуса. Каждая из них вносила определенные идеи и гипотезы, которые со временем менялись, либо опровергались более современными взглядами на механизм образования растворов, но при этом сыграли существенные роли для формирования теоретических и прикладных аспектов современной теории растворов. Особое место исторически отводится работе Аррениуса, которая спровоцировала ряд важных вопросов: какова природа и механизм диссоциации, какую роль играет растворитель, как ведут себя ионы и диполи воды, не противоречит ли наличие заряженных частиц в растворе законам электростатики и могут ли вообще существовать ионные соединения и растворы на их основе. Ответы на эти вопросы позволили объяснить механизм образования растворов, оттеснили физическую теорию и легли в основу создания современной концепции химической теории. Важным дополнением к химической теории растворов были взгляды русских ученых во главе с Д.И.Менделеевым о том, что растворение – это есть химическое взаимодействие между растворяемым веществом и растворителем. Гидратная теория Менделеева стала одной из основ теории растворов и сыграла существенную роль в становлении электрохимии. Его работы по химии растворов считаются классическими. Менделеев сочетал химическую и физическую точки зрения в своей теории растворов. Позднее учениками и последователями химической теории растворов было установлено, что поведение ионных соединений (солей) в ионных растворителях зависит как от природы растворяемого соединения, так и от природы полярного растворителя. Идеи Д. И. Менделеева развивались в работах И. А. Каблукова, открывшего [явление аномальной](http://chem21.info/info/1584144) электропроводности, показывающее, что растворитель ни в коем случае не может являться индифферентной средой и что нужно принять во внимание [некоторое химическое взаимодействие](http://chem21.info/info/1055823) между [растворенным](http://chem21.info/info/147655) веществом и растворителем. По общепринятым сейчас представлениям, истоки которых [можно найти](http://chem21.info/info/1458971) в работах И. А. Каблукова (1891), энергия, обеспечивающая [разрыв связей](http://chem21.info/info/7200) в молекуле или в [решетке кристалла](http://chem21.info/info/17990), а следовательно, и появление ионов, выделяется в самом [процессе электролитической диссоциации](http://chem21.info/info/1184839) и представляет [собой](http://chem21.info/info/1795776) [результат взаимодействия](http://chem21.info/info/714020) между растворяемым веществом и растворителем. Благодаря [этому взаимодействию](http://chem21.info/info/1619243) [образуются комплексы](http://chem21.info/info/380826), состоящие из [молекул растворителя](http://chem21.info/info/101400), т. е. сольватированные или, в случае [водных растворов](http://chem21.info/info/6274), гидратированные ионы. [Энергетические эффекты](http://chem21.info/info/41436), наблюдающиеся при этом, были названы, по предложению Фаянса (1915), [энергиями сольватации](http://chem21.info/info/10861) или, в [водных средах](http://chem21.info/info/372854), гидратации, а [соответствующие тепловые](http://chem21.info/info/832218) эффекты – теплотами сольватации и гидратации. [Значение процессов](http://chem21.info/info/660168) гидратации и сольватации при [электролитической диссоциации](http://chem21.info/info/4962) в [водных растворах](http://chem21.info/info/6274) отмечалось далее и в работах В. А. Кистяковского (1888—1890), положивших [начало развитию](http://chem21.info/info/1800131) теории электролитов, один из важнейших вопросов которой является [изучение структуры](http://chem21.info/info/446965) растворов и [характера распределения](http://chem21.info/info/1409331) в них ионов. Установлено, что не [только молекулы](http://chem21.info/info/1571777) [воды влияют](http://chem21.info/info/1060316) на [структуру раствора](http://chem21.info/info/66554) (поляризация, ионизация), но и растворяемое вещество в свою очередь влияет на [структуру воды](http://chem21.info/info/18044) (растворителя). Как [заряженные частицы](http://chem21.info/info/1529117), [ионы обладают](http://chem21.info/info/1610632) [электрическим полем](http://chem21.info/info/12353), напряженность которого достигает величин порядка 10В/см. Это [поле определяет](http://chem21.info/info/428744) [сильное электростатическое взаимодействие](http://chem21.info/info/638451) [между ионом](http://chem21.info/info/2599) и [полярными молекулами воды](http://chem21.info/info/314371). [Молекулы воды](http://chem21.info/info/5256), находящиеся в непосредственной близости к иону, могут связываться с ним [силами химической связи](http://chem21.info/info/1529563), [образуя химическое соединение](http://chem21.info/info/916421). [Непосредственно присоединенные](http://chem21.info/info/1609831) к [иону молекулы воды](http://chem21.info/info/497482) строго ориентированы, их расположение [напоминает структуру](http://chem21.info/info/1895456) кристалла. Следовательно, при растворении электролита [структура воды](http://chem21.info/info/18044) становится неоднородной. [Часть молекул](http://chem21.info/info/445072) воды, которая далека от иона, остается в прежнем состоянии, это [собственная структура](http://chem21.info/info/1221710) воды, [другая часть](http://chem21.info/info/1578039) -псевдокристаллическая структура, характерная для ионной зоны, в [переходном слое](http://chem21.info/info/311624) [между этими](http://chem21.info/info/1915927) [зонами вода](http://chem21.info/info/801848) имеет промежуточную структуру. Совместно с И.А. Каблуковым В.А. Кистяковский одним из первых выдвинул идеи объединения химической теории растворов Менделеева и физической теории электролитической диссоциации Аррениуса, которая в то время вызывала много возражений у таких известных химиков, как Д.И. Менделеев, Н.Н. Бекетов, Д.П. Коновалов, Ф.М. Флавицкий (Россия), Г. Армстронг (Англия), И. Траубе (Германия) и др.
Как вспоминает В.А.Кистяковский «Я встретил Сванте Аррениуса в 1889 г. в лаборатории проф. Вильгельма Оствальда, куда приехал работать… с  затаённой мыслью примирить теорию гидратов Менделеева с теорией электролитической диссоциации Сванте Аррениуса. Я не был противником теории электролитической диссоциации, однако неоднократно спорил как с самим Аррениусом, так и с Оствальдом о некоторых положениях этой теории». Развивая далее теорию электролитической диссоциации Аррениуса, Кистяковский одним из первых выдвинул гипотезу существования в растворах гидратированных ионов. В своих воспоминаниях о работе в лаборатории В. Оствальда он писал: «Вскоре я целиком был увлечён новой теорией Сванте Аррениуса; в своей статье в 1890 г. в “Zeitschrift fur physikalische Chemie”… я упоминаю о взаимодействии ионов с водою и даже даю чертёж, напоминающий современную теорию ионных оболочек. Сейчас меня радует мысль о том, что я стоял на правильном пути, так как сейчас… можно сказать имеется всеобщее признание не свободных ионов, а именно гидратов ионов, вместе с тем меня печалит мысль, что будучи личным другом Сванте Аррениуса, я не сумел доказать ему основную правильность гидратной теории Менделеева».

Рекомендуемая литература:

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2003.-527. 193 экз.

2.Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос С, 2006. – 672 с..25 экз.