Курс «Теории и проблемы физической химии»

Лекция 5

Тема: Взгляды Курнакова и его школы на механизм образования растворов. Современные представления о механизме образования растворов.

Цель: Проанализировать различные теории о механизме образования растворов

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 мoлекул 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.

Рекомендуемая литература:

1. Каблуков А.И. Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учениями о химическом равновесии. М., 1981. С.86.
2. Бакеев М.И. Основы теории гидратации и растворения солей. Алма-Ата: Наука, 1990. 134 с.
3. Шабикова Г.Х., Сыздыкова Л.И.Современное состояние теории сольватации и растворения.Алматы. 2004. 136 с.