

УДК 541.132.4+541.135+541.8

В.В.Стецик

РАСШИРЕННАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ ПО СИЛЕ

С учетом качественных различий растворимых кислот и оснований Бренстеда–Лоури, основанных на значениях степени электролитической диссоциации при бесконечном разбавлении и при концентрации 0.1 М и значениях концентрации достижения практически предельной степени диссоциации, обосновано их деление на группы по силе в воде и растворителях с близкими константами автопротолиза. Критерии принадлежности к группам выражены через константы кислотности (или основности) и константы автопротолиза растворителей.

ВВЕДЕНИЕ. Рациональная классификация электролитов по силе позволяет предвидеть некоторые важные их свойства без специального изучения их индивидуальных особенностей. А классификация, обладающая существенной новизной, способна в какой-то мере изменять представления о поведении электролитов.

Применение классификации может принести практическую пользу лишь в случае, если классификация и принципы ее построения являются общепризнанными. А для такого признания, на наш взгляд, недостаточно одной договоренности. Необходимо, чтобы выделяемые группы электролитов имели достаточно выраженные различия, то есть настолько значимые количественные различия некоторых свойств (например, степени диссоциации при определенных условиях), что они уже переходят в новые качества. Существующая на сегодня классификация электролитов не удовлетворяет предъявляемым требованиям, покажем это конкретнее. В литературе подразделяют электролиты по силе на различное количество групп: обычно от двух [1, 2] до пяти [3, 4]. Критерии принадлежности к одним и тем же группам варьируют весьма свободно. Так, к сильным в водных растворах относят электролиты с показателем константы диссоциации pK до 4.5 [3, 4] и в то же время с константой диссоциации $K = \infty$ [5]. Одни авторы приписывают электролитам средней силы [4] диапазон pK 4.5—9.0, другие [3] тот же диапазон pK указывают для слабых электролитов. Ортофосфорную кислоту и гидросульфат-ион некоторые авторы относят к слабым кислотам [6], хотя чаще им приписы-

вают среднюю силу [7]. Авторы работы [8] при достаточно детальной классификации (на 5 групп) группу средней силы вообще не выделяют, называя “сильными” кислоты и основания, традиционно причисляемые к средним по силе. Имели место попытки при делении на группы по силе в неводных растворителях применять к кислотам одни критерии, а к основаниям — совсем другие [9]. Приведенный далеко не полный перечень разногласий свидетельствует об отсутствии достаточно обоснованной и общепризнанной классификации электролитов по силе.

Разное деление на группы в предлагаемых авторами системах классификации частично объясняется различной степенью детализации при таком делении с соблюдением единых принципов, что, на наш взгляд, при определенных условиях оправдано, но в ряде случаев причина состоит в применении явно противоречивых принципов. Приведенные примеры свидетельствуют о необходимости дополнительного обоснования деления электролитов на группы для упорядочения этого деления и повышения уровня взаимопонимания в вопросах классификации.

В описанных в литературе системах классификации электролитов не учтены принципиальные отличия кислот и оснований при больших разбавлениях от других электролитов. Эти особенности отражены, например, в работах [10—13]. Из них следует, что классификация по силе кислот и оснований, с одной стороны, и общая классификация по силе электролитов — с другой, это разные, хотя в определенной мере и близкие задачи. Приведенная в большинстве работ класси-

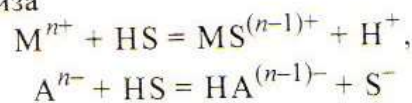
© В.В.Стецик, 2014

фикация электролитов относится только к водным растворам и лишь в отдельных — к протолитическим растворителям вообще [14].

В настоящей работе предпринята попытка дополнительно обосновать деление кислот и оснований на группы по силе, принимая во внимание принципиальные отличия кислот и оснований, проявляющиеся при очень большом и бесконечном разбавлении растворов. Учет этих особенностей, приведенных в работах [10—13], данная статья отличается от других опубликованных работ по классификации электролитов по силе. При делении кислот и оснований на группы по силе мы основывались на сложившихся традициях в тех случаях, когда они общепризнаны и достаточно обоснованы. Результаты относятся к нейтральным или заряженным кислотам и основаниям Бренстеда как в водных растворах, так и в растворах других протолитических растворителей с близкими константами автопротолиза, а также в смесях таких растворителей.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Анализ состояния вопроса и типа разногласий в литературе свидетельствует о том, что никакая система классификации кислот и оснований по силе, предусматривающая единственный вариант деления на группы, не сможет удовлетворить все слои пользователей этой системы, принципиально различающиеся как уровнем подготовки в вопросах теории электролитической диссоциации, так и требованиями к детализации деления на группы. На наш взгляд, сейчас актуально создание в определенной мере гибкой системы классификации, построенной на единых принципах и позволяющей объединять или дополнительно выделять группы, если требуется показать в явном виде отличительные особенности этих групп. Наиболее подробная классификация кислот и оснований должна содержать столько групп, сколько значительных скачков выявляется в зависимости свойств, определяющих силу кислоты или основания, от констант кислотности или основности во всем диапазоне их возможных значений. Наиболее подробный вариант, по нашему мнению, должен учитывать в виде отдельной группы и область, переходную к соединениям, уже практически не обладающим кислотными или основными свойствами.

Силу кислоты или основания оценивали в зависимости от их степени диссоциации или сольволиза



в 0.1 М растворе и при бесконечном разбавлении, определяемым из закона разбавления Оствальда и по формуле [10, 12]:

$$\alpha_0 = \frac{K}{K + \sqrt{K_{SH}}} \quad (1)$$

В этих и последующих формулах фигурируют реальные (концентрационные) константы кислотности или основности (диссоциации или сольволиза), зависящие также от присутствия индифферентных электролитов. Мы исходим из того, что в случае многоступенчатых диссоциации или сольволиза сила кислоты (основания) определяется первой ступенью процесса как наиболее выраженной.

Дополнительные дифференцирующие возможности при делении кислот и оснований по силе дает учет концентрации C' , при которой с разведением достигается практически предельное значение степени диссоциации:

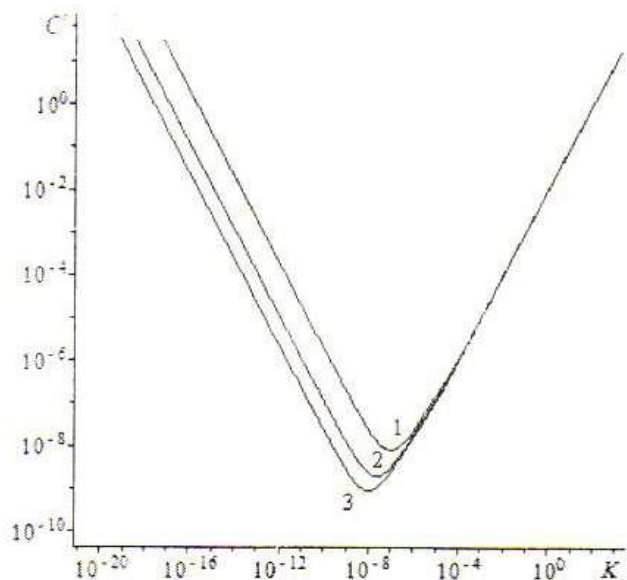
$$\alpha' = \alpha_0(1 - \delta) \quad (2)$$

Численное значение величины δ , характеризующей степень приближения практически предельной α' к предельной степени диссоциации, в данной ситуации можно принять равным 0.01, что соответствует погрешности достаточно точных расчетов ионных равновесий. Зависимость концентрации C' от константы кислотности или основности (при $\delta=0.01$), приведенная на рисунке, рассчитана по формуле [10, 11]:

$$C' = \frac{K(1 - \alpha')}{(\alpha')^2} - \frac{K_{SH}}{K(1 - \alpha')} \quad (3)$$

Из рисунка видно, что для указанных растворителей (константы автопротолиза взяты из работы [15]) рассматриваемая зависимость для кислот и оснований средней силы сближается, а для сильных — совпадает. Зависимость проходит через минимум при $K \approx \sqrt{K_{SH}}$, точность выполнения этого равенства повышается с уменьшением δ . Невзирая на то, что в области высоких концентраций точность выполнения закона дей-

ствующих масс уменьшается (по концентрационной шкале), сам характер зависимости приведенный рисунок, по нашему мнению, выражает правильно (вопрос о растворах настолько концентрированных, что в них состояние растворенного вещества существенно отличается от такового в разбавленных растворах, мы здесь не затрагиваем).



Зависимость концентрации C' , при которой достигается практически предельная степень диссоциации кислот или оснований, от констант кислотности (основности) K в логарифмических координатах в протолитических растворителях: 1 — вода; 2 — этилендиамин; 3 — этиленгликоль (pK_{SH} равняется 14.00, 15.2, 15.84 соответственно).

Для наиболее слабых из приведенных на рисунке (K меньше K_{SH} на несколько порядков) и наиболее сильных (K больше единицы на несколько порядков) кислот и оснований Бренстеда практически предельная степень диссоциации α' достигается уже в области весьма значительных концентраций, то есть при любых концентрациях в отношении степени диссоциации они находятся в растворах только в состоянии, практически соответствующем бесконечному разведению. Эта отличительная особенность позволяет выделить очень сильные (K больше единицы на несколько порядков) и самые слабые (K меньше K_{SH} на несколько порядков) кислоты или основания в отдельные группы. Можно принять, что ничтожная по величине диссоциация и вместе с тем практическая независимость степени диссоциации от концентрации во всем ее

диапазоне при $K \ll K_{SH}$ — это и есть важнейшая отличительная особенность соединений, уже “практически не обладающих кислотно-основными свойствами”. Отметим, что в литературе [4, 16] приводятся критерии принадлежности к крайним группам (в их системе классификации) в водных растворах $pK < -1.74$ и $pK > 15.74$, близкие к предлагаемым нами.

Перспективным для разграничения групп нам представляется также сравнение концентрации продуктов диссоциации растворенного вещества с концентрацией ионов растворителя, равной $\sqrt{K_{SH}}$. По системе подробной классификации к группе “чрезвычайно слабых” ($K < K_{SH}$) относятся кислоты и основания, создающие, в отличие от более сильных кислот и оснований, ионы в концентрации, меньшей концентрации ионов растворителя (при $C = 1$ М).

Некоторые авторы при делении на группы указывают одновременно силу сопряженных кислоты и основания [3, 16]. Мы не будем этого делать, поскольку силу сопряженной кислоты (основания) можно быстро оценить с помощью известного соотношения: $pK_a + pK_b = pK_{SH}$.

На основе указанных соображений нами проведено деление кислот и оснований Бренстеда по силе. Критерии принадлежности к группам по силе выражены через константы кислотности (основности) соединений и константы автопротолиза чистых или смешанных растворителей. Смеси протолитических растворителей характеризуются константами автопротолиза, определяемыми, например, из кривых кислотно-основного потенциометрического титрования [17]. В константу автопротолиза данного смешанного растворителя входят суммы ионов лиония и лиата нескольких видов, но основные соотношения такие же, как для чистых растворителей [18].

Наиболее приемлемый подход к определению “сильных” электролитов без абсолютизации их свойств, по мнению ряда авторов и нашему мнению, состоит в выполнении условия: в 0.1 М растворе они находятся в основном в диссоциированном состоянии, то есть $\alpha > 0.9$, что достигается при $K > 1$ [14]. А нередко приводимое в литературе положение о практически полной диссоциации “сильных” кислот и оснований при любых концентрациях [1, 8], как мы считаем, следует относить только к более сильной их части, которую при подробной классификации

целесообразно выделить в отдельную группу — “очень сильные”.

Наши дополнительные обоснования деления на группы базируются на анализе формулы (1): при $K \gg \sqrt{K_{SH}}$ предельная степень электролитической диссоциации $\alpha_0 \approx 1$ — это одно из важнейших отличительных свойств кислот и оснований средней силы, при $K \ll \sqrt{K_{SH}}$ мало диссоциированы, при бесконечном разведении — “очень слабые” (если $K > K_{SH}$), а в промежутке между ними — просто “слабые”, при соизмеримых значениях K и $\sqrt{K_{SH}}$ или сравнительно умеренном различии между ними. На основе изложенных принципов составлена подробная система классификации кислот и оснований по силе, представленная в табл. 1. В таблице под “степенью диссоциации” подразумевается также и степень сольволиза ионов, в литературе подобная терминология применяется [2].

Для большей определенности при пользовании системой классификации, приведенной в

табл. 1, желательно конкретизировать смысл операторов “намного больше”, “намного меньше” и других в наших соотношениях, чтобы уточнить численные соотношения сравниваемых при этом величин. Мы предлагаем, например, диапазон для кислот (оснований) средней силы обозначить через показатели констант: $0 < pK < a \cdot pK_{SH}$. Численное значение коэффициента a из приведенных соображений нам известно только приближенно. Чтобы уменьшить элемент неопределенности, подберем такое значение a , при котором в указанный диапазон попали бы кислоты и основания, традиционно причисляемые к средним по силе. Аналогичный подход применяем и к другим группам кислот (оснований). Поскольку указанные коэффициенты окончательно уточняются эмпирически, они могут выражаться “некруглыми” числами. Найдены таким образом ориентировочные границы трех групп в системе подробной классификации кислот и оснований: средней силы — $0 < pK < 0.26pK_{SH}$, слабые

Т а б л и ц а 1

Подробная классификация кислот и оснований Бренстеда по силе в воде и других протолитических растворителях с близкими значениями констант автопротолиза

Группы кислот и оснований по силе	Отличительные особенности групп	Критерии принадлежности к группам
I. Очень сильные	Практически полная кислотная или основная диссоциация достигается в диапазоне больших концентраций	$K \gg 1$
II. Сильные	$\alpha > 0.9$ в 0.1 М растворах. pH практически не изменяется с понижением pK ниже 0. Предельная диссоциация достигается уже в области рабочих (разбавленных) растворов	$K > 1$
III. Средней силы	Частично диссоциируют в 0.1 М растворах ($0.03 < \alpha < 0.9$), практически полностью диссоциируют при $C \rightarrow 0$	$1 > K \gg \sqrt{K_{SH}}$
IV. Слабые	Мало диссоциированы в 0.1 М растворах, частично диссоциированы при $C \rightarrow 0$	K и $\sqrt{K_{SH}}$ соизмеримы или различаются не очень сильно
V. Очень слабые	Практически не диссоциированы в 0.1 М растворах, мало диссоциированы при $C \rightarrow 0$ ($\alpha_0 \ll 1$)	$\sqrt{K_{SH}} \gg K > K_{SH}$
VI. Чрезвычайно слабые	Практически не диссоциированы даже при $C \rightarrow 0$. Предел диссоциации достигается уже в области рабочих (разбавленных) растворов. pH 0.1 М раствора не изменяется при увеличении pK выше pK_{SH}	$K < K_{SH}$
VII. Практически не обладающие кислотно-основными свойствами или граничащие с ними	Кислотно-основная диссоциация практически отсутствует даже при $C \rightarrow 0$. Практически предельная диссоциация достигается уже в области больших концентраций	$K \ll K_{SH}$

Т а б л и ц а 2

Классификация кислот и оснований Бренстеда по силе в воде и других протолитических растворителях с близкими значениями констант автопротолиза

Группы кислот и оснований по силе	Отличительные особенности групп	Критерии принадлежности к группам
I. Сильные	$\alpha > 0.9$ в 0.1 М растворах. рН практически не изменяется с понижением рК ниже 0. Предельная диссоциация достигается уже в области рабочих (разбавленных) растворов	$K > 1$
II. Средней силы	Частично диссоциируют в 0.1 М растворах ($0.03 < \alpha < 0.9$), практически полностью диссоциируют при $C \rightarrow 0$	$1 > K >> \sqrt{K_{SH}}$
III. Слабые	Мало диссоциированы в 0.1 М растворах, частично диссоциированы при $C \rightarrow 0$	K и $\sqrt{K_{SH}}$ соизмеримы или различаются не очень сильно
IV. Очень слабые	Практически не диссоциированы в 0.1 М растворах, мало диссоциированы при $C \rightarrow 0$ ($\alpha_0 < 1$)	$K \ll \sqrt{K_{SH}}$

— $0.26pK_{SH} < pK < 0.66pK_{SH}$, очень слабые — $0.66pK_{SH} < pK < pK_{SH}$. Приведенные здесь диапазоны нахождения групп с численными коэффициентами применимы к растворителям с pK_{SH} , близким к 14.

Групповой принадлежностью определяют и некоторые физико-химические закономерности. Так, закон Кольрауша аддитивности электропроводности при бесконечном разбавлении достаточно точно выполняется для нейтральных кислот НА и оснований только I, II и III групп, то есть при выполнении условия $K >> \sqrt{K_{SH}}$ [11].

Приведенная классификация, на наш взгляд, более обоснованна по сравнению с применяемыми в настоящее время. Можно предположить, что она более приемлема для специалистов, тесно соприкасающихся с теорией электролитической диссоциации и смежными вопросами. Но во многих случаях для широкого применения больше подойдет менее подробная классификация. Подробная классификация, приведенная в табл. 1, является базовой при создании менее подробной классификации путем сокращения количества групп. Некоторые группы, например шестая и седьмая, в случае менее подробной классификации могут быть объединены. На наш взгляд, во многих случаях (в том числе в ряде вузовских курсов химии) в качестве рабочей может служить классификация, состоящая из четырех групп (табл. 2). Отметим, что без четвертой группы классификация будет явно неполной, по-

скольку в ней не представлено в явном виде принципиальное отличие группы “очень слабые” (мало диссоциированы при $C \rightarrow 0$).

Для того чтобы показать в явном виде отличительные особенности дополнительных групп, они могут быть выделены отдельно: из группы “очень слабые” (табл. 2) — “чрезвычайно слабые”; из группы “сильные” — “очень сильные” и т. д. Мы считаем, что при выделении дополнительных групп границы между ними, принятые в подробной классификации, не должны изменяться, поскольку они имеют обоснование, а при объединении групп некоторые границы становятся внутренними и не актуальными.

Разумеется, наша классификация, как и все предыдущие, является приближенной, некоторые “пограничные” соединения с равными основаниями можно отнести к любой из двух соседних групп. В пределах предлагаемой концепции возможны и другие варианты решения некоторых частных вопросов, например, ограничения диапазона нахождения некоторых групп в середине табл. 1 (подробной классификации) с одной или двух сторон. Мы не исключаем, что в будущем предложенные нами численные значения полуэмпирических коэффициентов могут уточняться. Но это не меняет сути нашего подхода. Предлагаемые нами дополнительные обоснования, как мы надеемся, приведут к конкретизации представлений об отличительных особенностях групп и большей определенности при от-

несении кислот и оснований Бренстеда к группам по силе.

РЕЗЮМЕ. З урахуванням значень ступеня електролітичної дисоціації кислот або основ Бренстеда–Лоурі в 0.1 М розчинах та при $C \rightarrow 0$ запропоновано їх класифікацію за силою на сім або чотири групи. Критерії приналежності кислот (основ) до груп за силою виражаються через співвідношення констант кислотності (основності) та констант автопротолізу K_{SH} . У крайні групи найбільш сильних і найбільш слабких виділено кислоти (основи), що досягають практично граничної дисоціації вже при великих концентраціях.

SUMMARY. The classification of Brensted–Louri acids and bases containing seven or four groups considering their electrolytic dissociation degree in 0.1 M while $C \rightarrow 0$ was proposed. Criteria for belonging to the groups of acids (bases) express in terms of the ratio of constants of acidity (basicity) and autoprotolysis constants K_{SH} . In extreme groups, containing the strongest and the weakest acids (bases), they have almost extreme dissociation in high concentrations.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия. -М.: Техносфера, 2008.
2. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т. -М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.
3. Ляликов Ю.С., Клячко Ю.А. Теоретические основы со-

- временного качественного анализа. -М.: Химия, 1978.
4. Пономарев В. Д. Аналитическая химия: в 2 ч. -М.: Высш. шк., 1982.
5. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. -М.: Химия, 1966.
6. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: в 2 т. -М.: Мир, 1982.
7. Каранетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. -М.: Химия, 2000.
8. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 т. Под ред. Р.Кельнера, Ж.-М. Мерме, М.Отто, М.Видмера. -М.: Мир: ООО "Издательство АСТ", 2004.
9. Денеш И. Титрование в неводных средах. -М.: Мир, 1971.
10. Коренман И.М. Аналитическая химия малых концентраций. -М.: Химия, 1967.
11. Стецик В.В. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 6. -С. 93—97.
12. Стецик В.В. // Вісн. Донец. націон. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. -2011. -№ 2. -С. 128—131.
13. Михайлов В.А., Сорокина О.В., Савинкина Е.В., Давыдова М.Н. Химическое равновесие. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
14. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии. В 2 кн. / Под ред. Ю.А.Золотова. -М.: Высш. шк., 2004.
15. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. -М.: Мир, 1991.
16. Отто М. Современные методы аналитической химии. -М.: Техносфера, 2006.
17. Ferrer Jaime J.S., Couallier E., Rakib M., Durand G. // Electrochim. acta. -2007. -52, № 19. -P. 5773—5780.
18. Александров В.В. Кислотность неводных растворов -Харьков: Виц. шк., 1981.

Донецкий национальный университет

Поступила 15.10.2012