

УДК 541.132.4+541.135+541.8

В. В. Стецик

ПРИНЦИПЫ КЛАССИФИКАЦИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ ПО СИЛЕ

С учетом значений степени электролитической диссоциации кислот или оснований Бренстеда- Лоури в 0,1 М растворах и при $C \rightarrow 0$ предложена их классификация по силе на семь или четыре группы. Критерии принадлежности кислот (оснований) к группам по силе выражаются через соотношения констант кислотности (основности) и констант автопротолиза K_{SH} . В крайние группы наиболее сильных и наиболее слабых выделено кислоты (основания), достигающие практически предельной диссоциации уже при больших концентрациях.

Ключевые слова: сила кислот и оснований, классификация кислот, классификация оснований.

Введение. Классификация предметов и явлений является важной составной частью всех разделов науки. Рациональная классификация электролитов по силе позволяет предвидеть некоторые важные их свойства без специального изучения их индивидуальных особенностей. А классификация, проведенная на основе новых теоретических представлений, 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 достаточно общепризнаны. А для такого признания недостаточно одной договоренности. Надо, чтобы выделяемые группы электролитов имели 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.

Различные авторы 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 для электролитов средней силы [4] диапазон $pK = 4,5 \div 9,0$, 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 приписывают 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 на сегодня достаточно обоснованной и общепризнанной классификации электролитов по силе.

Разное деление на группы в предлагаемых авторами в литературе системах классификации частично объясняется различной степенью детализации при таком делении с соблюдением единых принципов, что при определенных условиях оправдано, но в ряде случаев причина состоит в применении явно противоречивых принципов. Приведенные примеры свидетельствуют о потребности в дополнительном обосновании 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 стороны, это разные, хотя в определенной мере и близкие задачи. Приведенная в большинстве работ классификация электролитов относится только к водным растворам и лишь в отдельных – к протолитическим растворителям вообще [14].

В настоящей работе предпринята попытка дополнительного обоснования деления кислот и оснований на группы по силе с учетом принципиальных отличий кислот и оснований, проявляющихся при очень большом и бесконечном разбавлении растворов. Учетом 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 основываемся 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 говорит 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 сегодня актуально создание в определенной мере гибкой системы классификации, построенной на единых принципах и позволяющей объединять или дополнительно выделять группы в зависимости от потребности 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 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 основном 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]

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

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

Дополнительные возможности для деления 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 α_0 степени диссоциации, в данной ситуации можно принять равным 0,01, что соответствует точности достаточно точных расчетов ионных равновесий. Зависимость концентрации C' от константы кислотности или основности (при $\delta = 0,01$) приведена на рис. 1 и была рассчитана по формуле [10, 11]:

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

Из рис. 1 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 . Независимо от того, что в области высоких концентраций точность выполнения закона действующих масс уменьшается (по концентрационной шкале), сам характер зависимости приведенный рисунок выражает правильно (вопрос о растворах настолько концентрированных, что в них состояние растворенного вещества существенно отличается от состояния в разбавленных растворах, здесь не затрагивается).

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

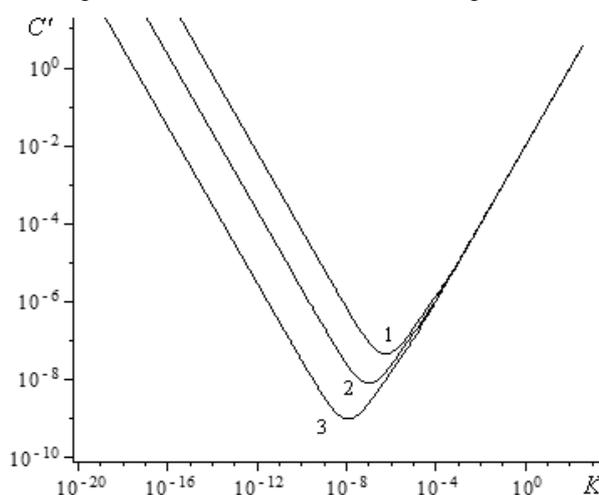


Рис. 1. Зависимость концентрации C' (моль/л), при которой достигается практически предельная степень диссоциации кислот или оснований Бренстеда, от констант кислотности (основности) K (моль/л) в логарифмических координатах в растворителях: 1 – фтороводород ($pK_{SH} = 12,5$ при 0°C); 2 – вода ($pK_{SH} = 14,00$); 3 – этиленгликоль ($pK_{SH} = 15,84$)

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.

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]. Здесь это не делается, 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. В константу автопротолиза данного смешанного растворителя входят суммы ионов лиония и лиата нескольких видов, но основные соотношения остаются такими же, как для чистых растворителей [17].

Одной из главных причин в наметившихся в литературе заметных разногласиях в определении границ сильных электролитов является нечеткое разграничение понятий ионизации и электролитической диссоциации. Только диссоциацией определяется концентрация ионов (сольватированных) как кинетически независимых частиц, они и обуславливают те свойства электролитов, которые являются их атрибутом и, прежде всего, электропроводность. Различие в понятиях ионизации и электролитической диссоциации конкретно учтено в единой схеме диссоциации электролитов Н.А. Измайлова [5, 18]. Наиболее приемлемый подход к определению «сильных» электролитов без абсолютизации их свойств, по мнению ряда авторов, 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] следует относить только к более сильной их части, которую при подробной классификации целесообразно выделить в отдельную группу «очень сильных».

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 $K \ll \sqrt{K_{SH}}$ малодиссоциированы 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. Подобная терминология применяется в работе [2].

Для большей определенности при использовании системой классификации, представленной в табл. 1, желательнее конкретизировать смысл операторов «намного больше», «намного меньше» и других в соотношениях, чтобы уточнить численные соотношения сравниваемых при этом величин. Предлагается диапазон для кислот (оснований) средней силы обозначить через показатели констант: $0 < pK < a \cdot pK_{SH}$. Численное значение коэффициента a из приведенных соображений известно только приближенно. Чтобы уменьшить элемент неопределенности, подберем такое значение a , чтобы в указанный диапазон попали 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. Найденные таким образом ориентировочные границы трех групп в системе подробной классификации кислот и оснований: средней силы – $0 < pK < 0,26pK_{SH}$, слабые – $0,26pK_{SH} < pK < 0,66pK_{SH}$, 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 определяются и

Таблиця 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 уже в диапазоне больших концентраций.	$K \gg 1$
II. Сильные	$\alpha > 0,9$ в 0,1 М растворах. pH уже практически не изменяется с понижением pK ниже 0. Практически 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 $C \rightarrow 0$. Незаряженные кислоты и основания еще подчиняются (приближенно) закону аддитивности электропроводности при $C \rightarrow 0$.	$1 > K \gg \sqrt{K_{SH}}$
IV. Слабые	Малодиссоциированы в 0,1 М растворах, частично диссоциированы при $C \rightarrow 0$. Незаряженные кислоты и основания уже не подчиняются закону аддитивности электропроводности 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, малодиссоциированы 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 в области разбавленных растворов. pH 0,1 М раствора не изменяется при увеличении pK выше pK_{SH} . В 1 М растворах концентрация продуктов диссоциации $< \sqrt{K_{SH}}$.	$K < K_{SH}$
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.	$K \ll K_{SH}$

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

Приведенная классификация более обоснована 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. Во многих случаях (в том числе в ряде вузовских курсов химии) в качестве рабочей может служить классификация, состоящая из четырех групп: сильные, средней силы, слабые и очень слабые. Отметим, что без четвертой группы классификация будет явно неполной, поскольку не будет представлено в явном виде принципиальное отличие группы «очень слабых» (малодиссоциированы при $C \rightarrow 0$). При потребности показать в явном виде отличительные особенности дополнительных групп они могут быть выделены отдельно. Так, из группы «очень слабых» могут быть выделены в отдельную группу «чрезвычайно слабые», из группы «сильных» – «очень сильные» и т. д. Считается, что при проведении указанных операций выделения дополнительных групп границы между соответствующими группами, принятые в подробной классификации, не должны изменяться, поскольку они имеют обоснование, а при объединении групп некоторые границы становятся внутренними и не актуальны.

Заключение. Предложенная система классификации является гибкой и позволяет делить кислоты и основания Бренстеда в зависимости от потребности в детализации на различное число групп по силе на основе обоснованных единых принципов. Разумеется 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, об ограничении диапазона нахождения некоторых групп в середине табл. 1 (подробной классификации) с одной или двух сторон. Не исключается, что в будущем предложенные численные значения полуэмпирических коэффициентов могут уточняться. Но это не меняет суть предлагаемого подхода. Предлагаемые дополнительные обоснования приведут к конкретизации представлений об отличительных особенностях групп и большей определенности при отнесении кислот и оснований Бренстеда к группам по силе.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Электрохимия / Ф. Миомандр, С. Садки, П. Одебер, Р. Меалле-Рено. – М.: Техносфера, 2008. – 360 с.
2. Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 т. Т.1 / Г. Кристиан. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 623 с.
3. Ляликов Ю. С. Теоретические основы современного качественного анализа / Ю. С. Ляликов, Ю. А. Клячко. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
4. Пономарев В. Д. Аналитическая химия: в 2 ч. Ч.1 / В. Д. Пономарев. – М.: Высш. школа, 1982. – 304 с.
5. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов / Н. А. Измайлов. – М.: Химия, 1966. – 575 с.
6. Дикерсон Р. Основные законы химии: в 2 т. Т. 1 / Р. Дикерсон, Г. Грей, Д. Хейт. – М.: Мир, 1982. – 652 с.
7. Карапетьянц М. Х. Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М.: Химия, 2000. – 592 с.
8. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 т. Т. 1 / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М.: Мир: ООО «Издательство АСТ», 2004. – 608 с.
9. Денеш И. Титрование в неводных средах / И. Денеш. – М.: Мир, 1971. – 413 с.
10. Коренман И. М. Аналитическая химия малых концентраций / И. М. Коренман. – М.: Химия, 1967. – 168 с.
11. Стецик В. В. Концентрації практично граничного ступеня електролітичної дисоціації кислот та основ у розчинниках з автопротолізом / В. В. Стецик // Український хімічний журн. – 2010. – Т. 76, № 6. – С. 93–97.
12. Стецик В. В. Про інформативну роль деяких співвідношень між константами іонних рівноваг / В.В. Стецик // Вісн. Донецьк. нац. ун-ту. Сер. А. Природн. науки. – 2011. – № 2. – С. 128–131.
13. Химическое равновесие / В. А. Михайлов, О. В. Сорокина, Е. В. Савинкина, М. Н. Давыдова. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 197 с.
14. Основы аналитической химии: в 2 кн. Кн. 1 / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др.; Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. школа, 2004. – 360 с.
15. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхардт. – М.: Мир, 1991. – 763 с.
16. Отто М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 544 с.
17. Фиалков Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю. Я. Фиалков. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
18. Мискиджян С. П. Введение в современную теорию кислот и оснований / С. П. Мискиджян, А. Д. Гарновский. – К.: Вища школа, 1979. – 153 с.

Поступила в редакцію 27.01.2014 г.

РЕЗЮМЕ

З врахуванням значень ступеня електролітичної дисоціації кислот або основ Бренстеда- Лоурі в 0,1 М розчинах та при $C \rightarrow 0$ запропонована їх класифікація 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} . В крайні групи найбільш сильних й найбільш слабких виділено кислоти (основи), що досягають практично граничної дисоціації уже при великих концентраціях.

Ключові слова: сила кислот і основ, класифікація кислот, класифікація основ.

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.

Keywords: the strength of acids and bases, classification of acids, classification of bases.