

## ХІМІЧНІ НАУКИ

**Стецик В.В.**

*кандидат химических наук, доцент,  
Донецкий национальный университет*

### **О ПРИНЦИПАХ КЛАССИФИКАЦИИ ПО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ СИЛЕ СОЕДИНЕНИЙ РАЗНЫХ КЛАССОВ И РАСТВОРИМОСТИ**

Рациональная классификация электролитов по силе позволяет предвидеть некоторые важные их свойства, определяемые электролитической диссоциацией, без специального изучения их индивидуальных особенностей. Практическая польза от использования классификации возможна лишь в случае, если классификация логически непротиворечива и принципы ее построения достаточно общепризнанны. Пользование системой классификации должно быть возможным в экспрессном режиме без проведения трудоемких вычислений.

В работе [1] были показаны противоречивость и несогласованность деления электролитов по силе в литературе и предложена подробная классификация кислот и оснований Бренстеда, основанная на учете степени их диссоциации не только при обычных рабочих концентрациях, но и при бесконечном разбавлении растворов электролитов. В настоящей работе мы акцентируем внимание, прежде всего, на положении в системе классификации малорастворимых соединений. Сделана попытка сформулировать принципы сравнения электролитической силы соединений разных классов, разной растворимости. В литературе на сегодня эти вопросы решены недостаточно последовательно.

Укажем на еще некоторые противоречия в этом вопросе в литературе. Большинство авторов малорастворимые соли называют сильными электролитами, мотивируя это тем, что растворенная часть соли диссоциирует практически нацело [2, с. 279]. Это обоснование не выдерживает критики, если учесть, что при столь малых концентрациях и электролиты гарантированно средней силы и даже слабые могут диссоциировать почти нацело. Так, при концентрации, равной растворимости  $\text{AgI}$ , слабая уксусная кислота диссоциирует на 99,4%, а муравьиная кислота (средней силы) - практически полностью (на 99,94%). Принадлежность к сильным электролитам подтверждается достаточно высокой степенью диссоциации (найденной, например, из концентрационной константы) в диапазоне рабочих концентраций (около 0,1 М), а практически полная диссоциация при чрезвычайно малых концентрациях не является подтверждением принадлежности к сильным электролитам. Некоторые авторы соли типа  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbI}_2$  причисляют к слабым электролитам [3] по причине комплексообразования в их растворах, т. е. в литературе налицо разногласия.

Ряд авторов причисляют малорастворимые соли и малорастворимые гидроксиды металлов к разным группам по силе [4]. Такой разный подход к

этим двум группам соединений является необоснованным, поскольку по своей растворимости и подчинению закону действующих масс (различные расчеты с произведением растворимости [2]) они принципиально не различаются. Обе группы могут давать комплексы, образование которых учитывают в точных расчетах. Более последовательной является точка зрения, в соответствии с которой обе указанные группы соединений при близких значениях растворимости относятся к одинаковой группе по электролитической силе, но не к сильным электролитам (считая их хорошо диссоциированными).

Подтверждением принадлежности к сильным электролитам считают близость изотонического коэффициента к соответствующему целому числу (в разбавленных растворах). Для сильного электролита типа КtА изотонический коэффициент, очевидно, должен приближаться к 2, найдем его для случая соли AgI (произведение растворимости  $K_s = 8,3 \cdot 10^{-17}$ ) с учетом ионов растворителя ( $H_2O$ ), поскольку они влияют на свойства раствора аналогично ионам растворенного вещества. Гидролиз учитывать не будем. Изотонический коэффициент

$$i = \frac{[Ag^+] + [I^-] + [H^+] + [OH^-]}{S(AgI) + [H^+] + [OH^-]} = \frac{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-9} + 2 \cdot 10^{-7}}{9,1 \cdot 10^{-9} + 2 \cdot 10^{-7}} = 1,04 \approx 1,0.$$

Для AgI и других весьма плохо растворимых соединений изотонический коэффициент приближается к единице. В таком плане изотонический коэффициент в литературе, по-видимому, раньше не рассматривался, а мы считаем полученный результат подтверждением ничтожной электролитической силы весьма малорастворимых соединений.

Важно проследить истоки указанной неточности в литературе. Типовая характеристика сильных электролитов, например,  $\alpha > 0,9$  (или другое высокое значение) в 0,1 М растворах, обеспечивает концентрацию ионов–продуктов диссоциации  $[X] > 0,09$  М и способность электролитов в растворах проявлять свойства, являющиеся атрибутом электролита, с достаточно высокой интенсивностью. Если же для характеристики сильных электролитов отойти от типового подхода и опираться только на высокую степень диссоциации, независимо от концентрации, как это часто делают в литературе при отнесении малорастворимых солей к сильным электролитам, то при этом теряется квинтэссенция сильных электролитов.

Критический анализ состояния вопроса в литературе позволяет сформулировать основные принципы классификации электролитов по силе:

– В общем случае степень электролитической диссоциации характеризует силу электролита лишь в сочетании с численно выраженной концентрацией, например, 0,1 М. Иной подход требует специального обоснования.

– Основной принцип классификации электролитов по силе состоит в том, что к одинаковой группе по силе в данном растворителе относятся соединения, создающие при диссоциации близкие общие концентрации (в пределах регламентированного для группы диапазона) ионов в растворе, если взято по 0,1 моль растворимого или малорастворимого соединения на 1 литр раствора, независимо от класса и растворимости соединения.

– Степень связывания катионов и анионов, взятых в концентрациях по 0,1 М, в осадок характеризует силу электролитов наравне со степенью связывания ионов в молекулы или ассоциаты в растворе, поскольку в обоих случаях

электролит переходит из активной формы (сольватированные ионы в растворе) в малоактивную.

– Малорастворимые соли и другие типы соединений, не способные в растворах на практике проявить свойства, являющиеся атрибутом электролита, с достаточно высокой интенсивностью, не являются сильными электролитами в любой системе классификации.

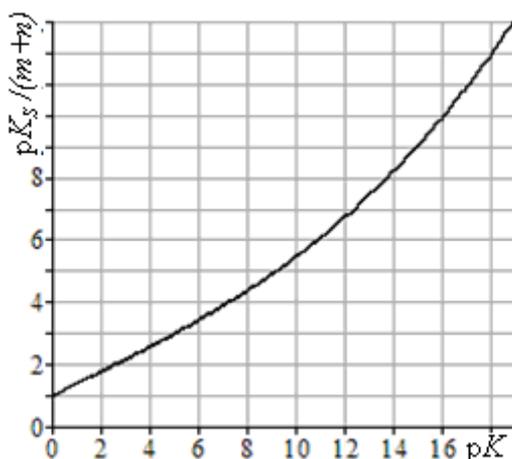
– К «очень сильным» электролитам относятся хорошо растворимые соединения, независимо от класса, с константами электролитической диссоциации  $K \gg 1$ . От просто «сильных» они отличаются практически полной диссоциацией даже при больших концентрациях.

– На сегодня актуально создание гибкой системы классификации электролитов по силе, позволяющей в зависимости от потребности использовать классификацию (например, в различных вузовских курсах химии) с различной степенью детализации с сохранением общих принципов по аналогии с [1].

Для солей и других типов веществ, равновесие которых с осадком выражается произведением растворимости и которые в растворе находятся в основном в виде ионов (для растворов в воде и в других протолитических растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью такое состояние считается вполне реальным), силу электролита можно охарактеризовать с помощью произведения растворимости. Для обоснования критериев силы мы использовали работающее с удовлетворительной точностью, не описанное, по-видимому, в литературе и позволяющее значительно упростить критерии групп соотношение (его погрешность по величине близка к поправке на ионную силу):

$$[X] \approx \sqrt[m+n]{K_S(Kt_m A_n)}, \text{ где } [X] = ([Kt^{n+}] + [A^{m-}]) / 2$$

Построим зависимость  $pK_S / (m+n)$  малорастворимых и хорошо растворимых веществ от показателя константы  $pK$  кислоты или основания той же силы. Произведения растворимости (истинные) многих хорошо растворимых веществ приводятся в справочниках и также могут быть применены для приближенной характеристики силы электролита. Такая зависимость приведена на рис. 1.



**Рис. 1. Зависимость показателя произведения растворимости  $pK_S^{(Kt_m A_n)}$  в расчете на один ион от  $pK$  кислоты (или основания) равной электролитической силы**

Чем левее положение проекции на графике с любой из двух осей (рис. 1), тем сильнее соответствующий электролит. Из рис. 1, следует, например, что соединение с  $pK_s / (m+n) = 10$  имеет примерно такую же электролитическую силу, как растворимые кислота или основание с  $pK = 16$ . В приведенных в работе соотношениях фигурируют концентрационные константы равновесия, зависящие также от концентраций индифферентных электролитов.

Надеемся, что предложенные нами принципы будут способствовать совершенствованию классификации электролитов по силе и искоренению элементов схоластики, присутствующих в современной классификации, когда к сильным электролитам причисляют и соединения, которые неспособны на практике проявить электролитическую силу с достаточной интенсивностью.

#### **Список использованных источников:**

1. Стецик В. В. Расширенная классификация кислот и оснований по силе // Украинский химич. журн. – 2014. – Т. 80, № 3. – С. 3-8.
2. Кристиан Г. Аналитическая химия. – Т.1 // М., – 2009. – 623 с.
3. Гольбрайх З. Е., Маслов Е. И. Сборник задач и упражнений по химии // Москва, 2007. – 383 с.
4. Михалічко Б. М. Курс загальної хімії // К., 2009. – 549 с.