

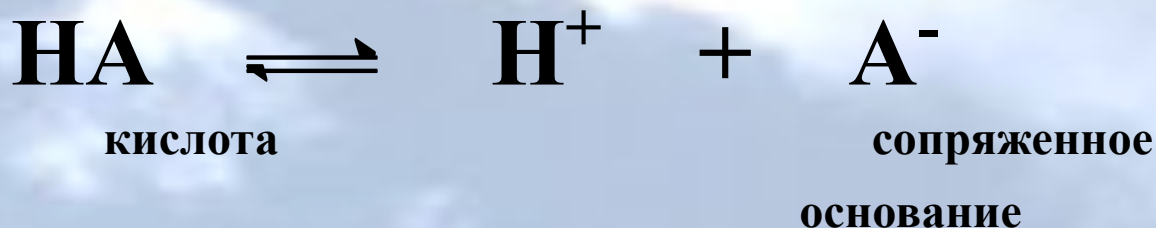
***КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ  
ТИТРОВАНИЕ В  
НЕВОДНЫХ СРЕДАХ***

*Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  некоторых растворителей при 25°C.*

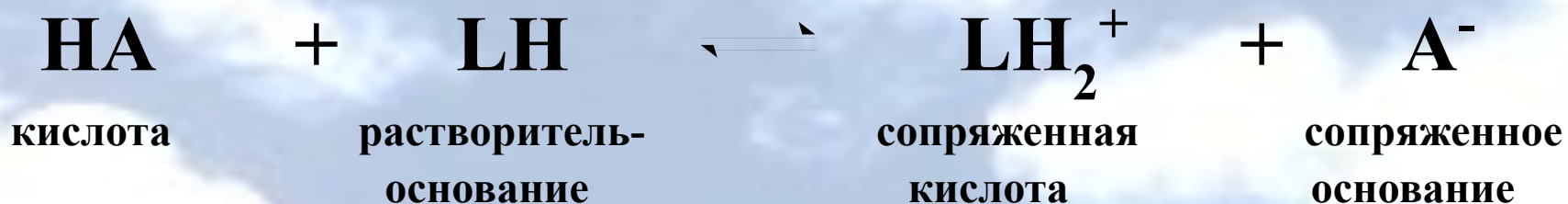
<b>Растворитель</b>	<b><math>\epsilon</math></b>	<b>Растворитель</b>	<b><math>\epsilon</math></b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>78,5</b>	<b>CHCl<sub>3</sub></b>	<b>4,7</b>
<b>CCl<sub>4</sub></b>	<b>2,2</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	<b>24,3</b>
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	<b>6,2</b>	<b>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	<b>2,43</b>
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	<b>32,6</b>	<b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO</b>	<b>20,7</b>

# *Классификация по химическим свойствам*

## *теория Бренстеда*

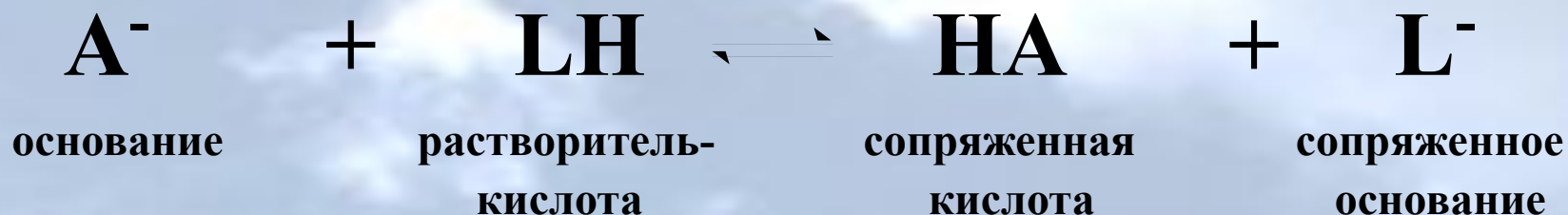


*В основном растворителе с растворенной в нем кислотой устанавливается равновесие:*

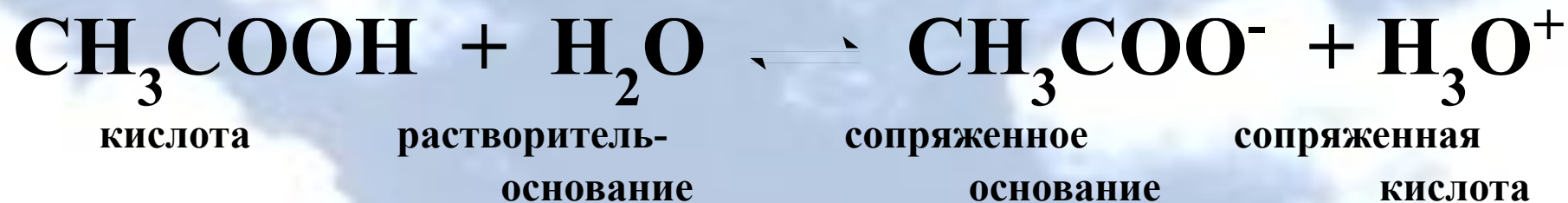


## *Классификация по химическим свойствам*

*В кислотном растворителе устанавливается равновесие:*

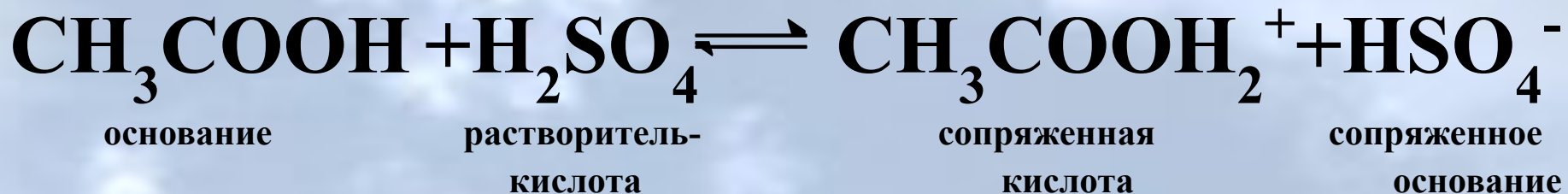


*Например, уксусная кислота в воде является донором протонов, т.е. кислотой:*

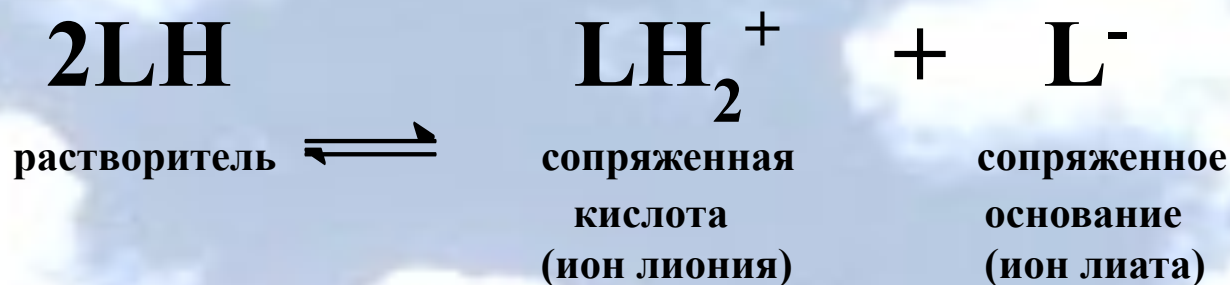


## *Классификация по химическим свойствам*

*Это же вещество, растворенное в серной кислоте, – акцептор протонов, т.е. основание:*



*Собственную ионизацию растворителя описывает равновесие:*



## *Классификация по химическим свойствам*

*Константа этого равновесия – константа автопротолиза растворителя  $K_s$ :*

$$K_s = \frac{[LH_2^+] \cdot [L^-]}{[LH]^2}$$

*Так как  $[LH]$  при большом избытке растворителя величина практически постоянная, то  $K_s \cdot [LH]^2$  – тоже постоянна, обозначается  $K_i$  – ионное произведение среды:*

$$K_i = [LH^+] \cdot [L^-]$$

# *Классификация по химическим свойствам*

*Константы автопротолиза  $K_i$  некоторых растворителей при 25°C.*

Растворитель	$K_i$	Растворитель	$K_i$
$H_2O$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$HCOOH$	$7,9 \cdot 10^{-7}$
$H_2SO_4$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$C_2H_5OH$	$8,0 \cdot 10^{-20}$
$CH_3COOH$	$2,5 \cdot 10^{-15}$	$N_2H_4$	$2,0 \cdot 10^{-25}$
$CH_3OH$	$2,0 \cdot 10^{-17}$	$NH_3$ (при -50°C)	$1,0 \cdot 10^{-33}$

# *Классификация по химическим свойствам*

## *Протолитические растворители*





## *Выбор растворителя*

*Константа титрования  $K_T$  ( $K_T$  – отношение ионного произведения растворителя к константе ионизации кислоты или основания):*

$$K_T = \frac{K_i}{K_a} \quad (\text{для кислоты})$$

$$K_T = \frac{K_i}{K_B} \quad (\text{для основания})$$

## *Выбор растворителя*

*При титровании смесей двух кислот:*

$$K_T = \frac{K_{a(2)}}{K_{a(1)}}$$

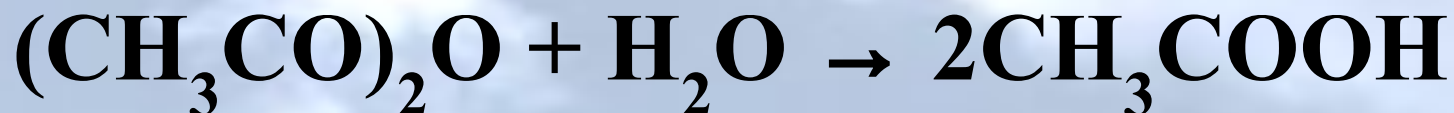
*(индексы 1 и 2 относятся к последовательности нейтрализации)*

*Смесей двух оснований:*

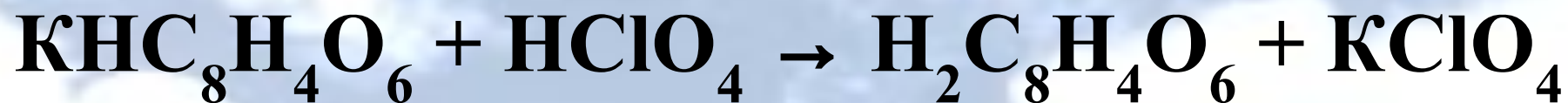
$$K_T = \frac{K_{B(2)}}{K_{B(1)}}$$

## *Титранты метода*

*Мешающее влияние воды устраняют введением уксусного ангидрида:*



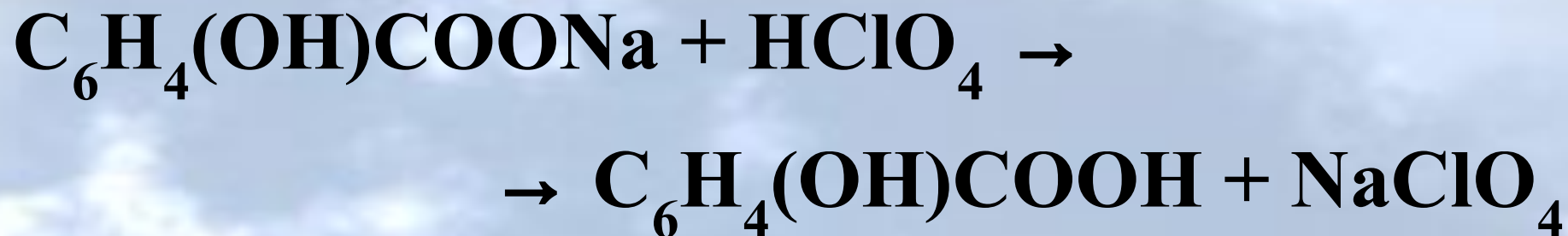
*Установка титра стандартных растворов  $\text{HClO}_4$  в уксусной кислоте и нитрометане проводится по стандартному веществу калия гидрофталату:*



$$f_{\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_6} = 1$$

## *Титранты метода*

*Титр стандартного раствора  $\text{HClO}_4$  в метаноле устанавливают по стандартному веществу натрия салицилату:*



$$f_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa}} = 1$$