



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

Диэлектрическая проницаемость ϵ некоторых растворителей при 25°C.

Растворитель	ϵ	Растворитель	ϵ
H₂O	78,5	CHCl₃	4,7
CCl₄	2,2	C₂H₅OH	24,3
CH₃COOH	6,2	N₂H₄	2,43
CH₃OH	32,6	(CH₃)₂CO	20,7

Классификация по химическим свойствам

теория Бренстеда

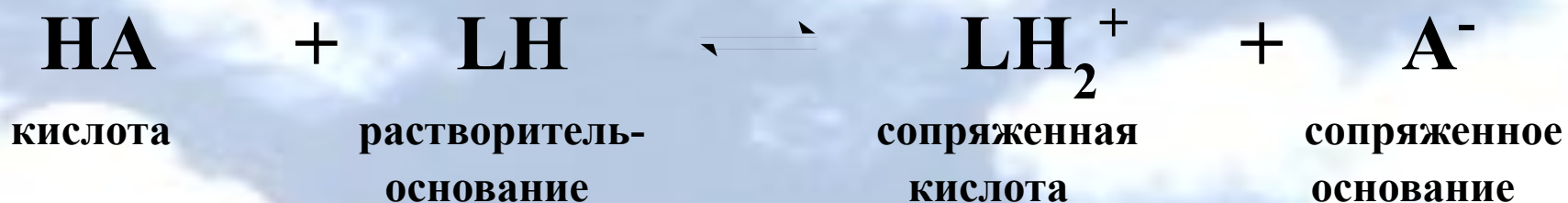


кислота

сопряженное

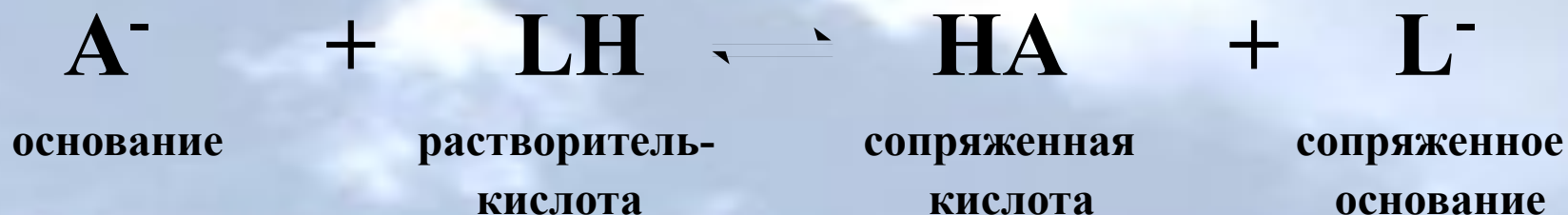
основание

В основном растворителе с растворенной в нем кислотой устанавливается равновесие:

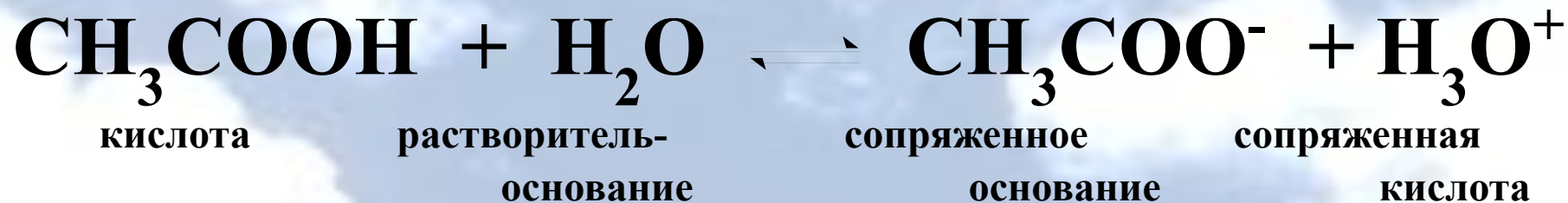


Классификация по химическим свойствам

В кислотном растворителе устанавливается равновесие:

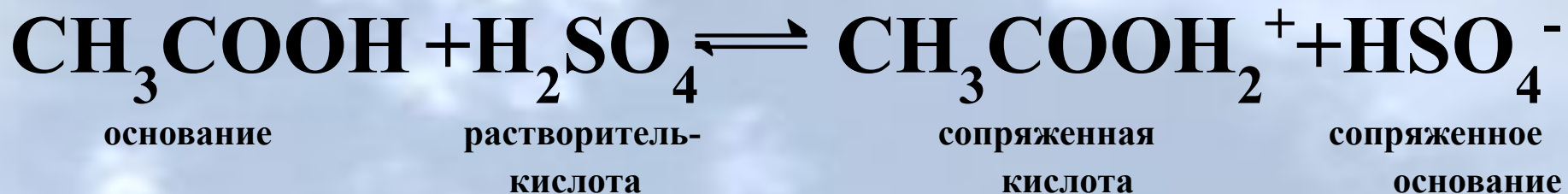


Например, уксусная кислота в воде является донором протонов, т.е. кислотой:



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:

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

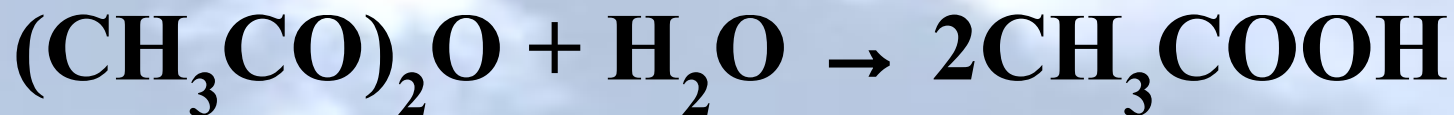
(индексы 1 и 2 относятся к последовательности нейтрализации)

Смесей двух оснований:

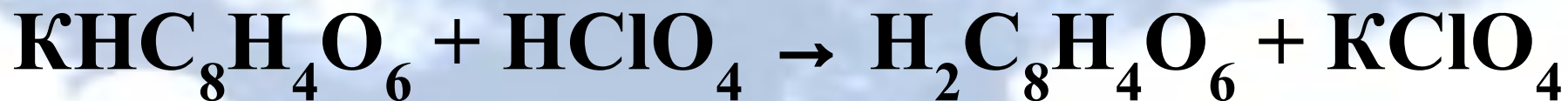
$$K_T = \frac{K_{B(2)}}{K_{B(1)}}$$

Титранты метода

Мешающее влияние воды устраняют введением уксусного ангидрида:



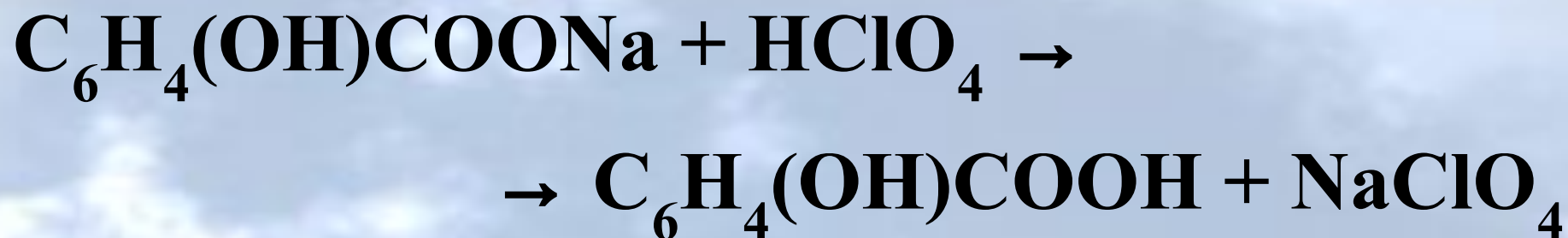
Установка титра стандартных растворов HClO_4 в уксусной кислоте и нитрометане проводится по стандартному веществу калия гидрофталату:



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

Титранты метода

Титр стандартного раствора HClO_4 в метаноле устанавливают по стандартному веществу натрия салицилату:



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