

电导法测定醋酸电离平衡常数的实验探究

陆晨刚

(上海市上海中学, 上海 200231)

摘要: 利用 DIS 电导率探头, 测定不同浓度、不同温度醋酸的电导率, 通过数据处理得到醋酸在不同温度下的电离平衡常数 K_a 。发现醋酸的 K_a 随温度的升高先增大, 在 25℃ 附近达到最大值, 继续升温则 K_a 减小, 并非随温度升高不断增大, 对此现象产生的原因作了解释。

关键词: 电导法; DIS 技术; 醋酸; 电离常数测定; 实验探究

文章编号: 1005-6629(2018) 7-0079-04

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

高中化学教科书^[1,2]中一致认为: 醋酸的电离平衡正向是吸热反应, 电离平衡常数 K_a 随着温度的升高而增大。常用的醋酸电离平衡常数 K_a 测定方法有电位法和电导法: 电位法使用 pH 计测定一定浓度醋酸溶液的 pH, 换算为氢离子浓度后进一步求得醋酸的电离平衡常数 K_a , 但由于 pH 探头对环境温度较为敏感, 温度变化会对测量值产生明显的干扰, 导致测得的 pH 并不准确, 因此计算得到的醋酸的电离平衡常数 K_a 会有较大误差; 而电导法研究弱电解质的电离平衡、测定弱电解质的电离平衡常数具有操作简单、结果准确、误差小等特点, 近年来在大学化学实验教学中被广泛采用^[3,4]。随着 DIS 技术在中学教育阶段的普及, 已有中学教师利用 DIS 电导率数据尝试研究醋酸的电离平衡过程, 一般仅限于验证醋酸是弱电解质^[5]。本文使用电导法测定不同浓度和温度的醋酸溶液电导率, 导入 excel 软件后对数据进行相关处理, 获得醋酸在不同浓度和温度下的 K_a , 并对醋酸电离平衡常数 K_a 与温度的关系进行了探讨。

1 电导法测定醋酸电离平衡常数 K_a 的原理

在弱电解质溶液中, 只有已经电离的部分才能承担传递电量的任务。对于醋酸而言, 在溶液达到电离平衡时, 其电离平衡常数 K_a 与浓度 c_{HAc} 和电离度 α 有如下关系:

$$K_a = \frac{c_{\text{HAc}} \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (\text{a})$$

通过测定电导率 κ (mS/cm) 可以求得一定浓度 c (mol/L) 醋酸溶液的摩尔电导率 λ_m ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$):

$$\lambda_m = \frac{\kappa}{c} \times 10^{-4} \quad (\text{b})$$

在无限稀释的溶液中可以认为醋酸已全部电离, 此时溶液的极限摩尔电导率为 $\lambda_{m,\infty}$, 根据给定的不同温度下的极限摩尔电导率 $\lambda_{m,\infty}$, 利用一元线性回归方程确定其他温度下的 $\lambda_{m,\infty}$ ^[6]。表 1 列出了一些温度下醋酸的极限摩尔电导率数值。

表 1 不同温度下 HAc 无限稀释时的极限摩尔电导率 $\lambda_{m,\infty}$

温度 T (K)	273.2	291.2	298.2	303.2	308.2	313.2
$\lambda_{m,\infty}$ ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	0.0245	0.0349	0.0391	0.0420	0.0449	0.0478

一定温度和浓度下, 醋酸的摩尔电导率 λ_m 、极限摩尔电导率 $\lambda_{m,\infty}$ 与电离度 α 之间有如下关系:

$$\alpha = \frac{\lambda_m}{\lambda_{m,\infty}} \quad (\text{c})$$

将式 (c) 代入式 (a) 得:

$$K_a = \frac{c_{\text{HAc}} \cdot \lambda_m^2}{\lambda_{m,\infty} (\lambda_{m,\infty} - \lambda_m)} \quad (\text{d})$$

由上述推导可知, 只需要测得电导率 κ 就可以计算该浓度下醋酸的电离平衡常数 K_a 。

2 实验过程

2.1 仪器与试剂

安装朗威 DIS 8.0 软件的电脑、朗威电导率传感器 (LW-C 802, 量程: 0 ~ 20 mS/cm)、优莱博循环恒温水箱 SE-26、锥形瓶、移液管、容量瓶、铁架台、滤纸、0.1006 mol/L HAc、二次蒸馏水 (去离

子水)

2.2 实验步骤

(1) 不同浓度 HAc 溶液的配制: 用移液管量取并配制浓度分别为原始 0.1006 mol/L HAc 溶液浓度 1/4、1/8、1/16 的溶液三份, 得到系列浓度为 0.1006 mol/L、0.0251 mol/L、0.0126 mol/L、0.0063 mol/L 的 HAc 溶液, 将系列浓度的醋酸溶液置于恒温水浴箱内。

(2) 调节恒温水浴箱温度为 15℃。将朗威 DIS 数据采集器分别连接电脑和电导率传感器, 运行配套软件, 按浓度由稀至浓的顺序测定上述已恒温的系列浓度 HAc 溶液的电导率 κ 并作记录, 装置示意图见图 1。

为确保电导率测量的精准度, 上述溶液的配制需使用二次蒸馏水(去离子水)、电导率探头需用待测溶液洗涤 2~3 次, 保证待测溶液的浓度不受到影响。

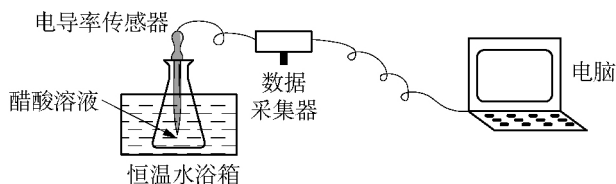


图1 实验装置示意图

(3) 依次调节恒温水浴箱温度为: 20℃、25℃、30℃、35℃、40℃, 按照上述方法测定不同温度、不同浓度醋酸电导率数据并作记录。

3 数据记录与处理

3.1 不同浓度和温度下醋酸电导率 κ (mS/cm)

数据记录见表 2。

表2 不同浓度和温度下醋酸电导率 κ (mS/cm)

温度(℃) \ 醋酸浓度 (mol/L)	0.1006 (原始 浓度)	0.0251 (1/4 浓度)	0.0126 (1/8 浓度)	0.0063 (1/16 浓度)
15	0.428	0.211	0.149	0.104
20	0.467	0.231	0.163	0.113
25	0.508	0.249	0.176	0.124
30	0.542	0.265	0.188	0.132
35	0.576	0.283	0.202	0.140
40	0.607	0.298	0.210	0.149

3.2 数据处理

3.2.1 根据式(c)求电离度 α 并作图

依据表 1 中的醋酸极限摩尔电导率 $\lambda_{m,\infty}$, 利用一元线性回归方程求得 15℃、20℃ 时的醋酸极限摩尔电导率 $\lambda_{m,\infty}$ 分别为: $0.0332 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $0.0361 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 将其与表 2 中的数据分别代入式(c)求得电离度 α 。用同一温度(25℃)、不同浓度醋酸对电离度 α 作图, 得到图 2; 用同一浓度醋酸(0.1006 mol/L)、不同温度对电离度 α 作图, 得到图 3。

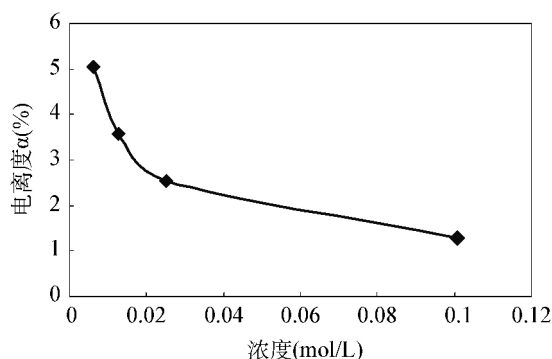


图2 浓度对电离度 α 的影响(25℃)

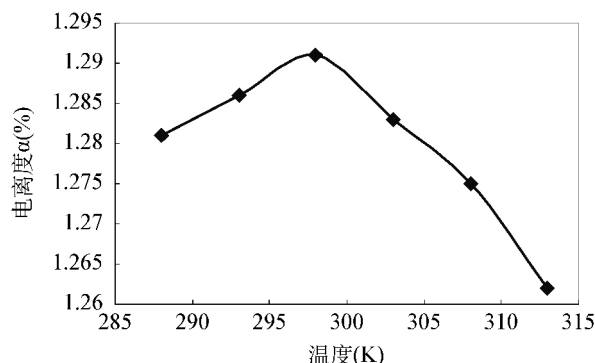


图3 温度对电离度 α 的影响(0.1006 mol/L HAc)

3.2.2 根据式(a)、式(c)或式(d)求 K_a

将电离度 α 代入式(a)可以求得电离平衡常数 K_a , 或直接将摩尔电导率 λ_m 、极限摩尔电导率 $\lambda_{m,\infty}$ 代入式(d)求得 K_a 并取平均值, 得到数据如表 3 所示。

表3 不同浓度和温度下醋酸电离平衡常数 K_a

温度 (℃)	$10^5 K_a$ (原始浓度)	$10^5 K_a$ (1/4 浓度)	$10^5 K_a$ (1/8 浓度)	$10^5 K_a$ (1/16 浓度)	$10^5 K_a$ 平均
15	1.652	1.651	1.658	1.639	1.650
20	1.663	1.674	1.678	1.637	1.663

续 表

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	$10^5 K_a$ (原始浓度)	$10^5 K_a$ (1/4 浓度)	$10^5 K_a$ (1/8 浓度)	$10^5 K_a$ (1/16 浓度)	$10^5 K_a$ 平均
25	1.679	1.658	1.668	1.681	1.671
30	1.655	1.627	1.649	1.650	1.645
35	1.637	1.623	1.666	1.624	1.637
40	1.603	1.588	1.587	1.623	1.600

3.2.3 用温度 T (K) 对电离平衡常数 K_a 作图

根据表 3 数据,用温度 T (K) 对 $10^5 K_a$ 作图 (0.1006 mol/L HAc) 得到图 4。

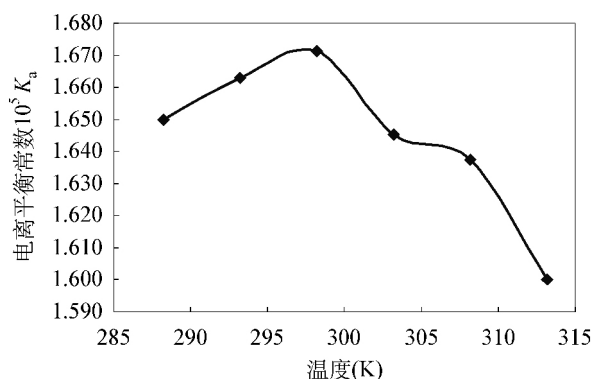


图 4 温度对电离平衡常数 K_a 的影响 (0.1006 mol/L HAc)

4 结果与讨论

4.1 电离度 α 及其影响因素

利用电导率数据,结合极限摩尔电导率可以求得不同浓度醋酸的电离度 α ,且误差较小。如:实验测量计算得到的 25°C 、0.1006 mol/L HAc 的电离度 α 为 1.29%,理论计算值为 1.32%,两者基本一致。从图 2 可以看出,在同一温度下,不同浓度醋酸的电离度 α 随醋酸浓度的增加而减小,符合勒沙特列原理。从图 3 可以看出,同一浓度的醋酸溶液,其电离度 α 还受到温度变化的影响。因此,用电离度 α 表征弱电解质的相对强弱需要使用相同温度和相同浓度的溶液进行比较。另外,从图 3 还可以看到:从 15°C 到 40°C 醋酸电离度 α 先增大后减小,与高中教材说法并不完全一致。

4.2 电离平衡常数 K_a 及其影响因素

为排除多种外界影响因素(如温度、浓度等)对醋酸电离平衡的综合影响,考察醋酸电离平衡常数 K_a 。从表 3 的数据可以看出实验计算结果与文献报道值^[7] $1.76 \times 10^{-5} \sim 1.81 \times 10^{-5}$ 基本一致。但在温度相同时,不同浓度醋酸的电离平衡

常数 K_a 仍存在一定差异,产生偏差的原因可能是由于配制系列浓度醋酸过程中的累积误差,或是电导率探头清洗时去离子水未完全用滤纸吸干等操作误差造成的。

由表 3 和图 4 均可以看出,醋酸的电离平衡常数 K_a 随温度的变化而变化,但 K_a 的变化趋势并不符合高中教科书中认为的醋酸的电离平衡常数 K_a 随温度的升高而变大。从图 4 可以看出,电离平衡常数 K_a 在低温 ($< 25^{\circ}\text{C}$) 时,随温度的升高而增大;在 25°C 附近达到最大值;当溶液温度超过 25°C 后,醋酸的电离平衡常数 K_a 又逐渐减小。根据范霍夫方程: $\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ 可推得:在低温 ($< 25^{\circ}\text{C}$) 时,醋酸的电离焓 $\Delta H > 0$;当温度超过 25°C 后,醋酸的电离焓 $\Delta H < 0$ 。

4.3 分析与讨论

从上述结果来看,对于电离度 α 或是电离平衡常数 K_a ,温度对其造成的影响均与高中化学教材的表述不完全一致。造成上述实验结果的原因可能是:醋酸分子间容易通过氢键作用 ($25 \sim 40 \text{ kJ/mol}$) 形成稳定性较高的二聚分子,而醋酸本身的电离焓仅为 3.73 kJ/mol (25°C)。因此,醋酸在溶液中的电离过程除解离过程(吸热)和水合过程(放热)之外,还需要考虑醋酸分子之间的氢键作用。在低温时,醋酸分子之间较多的以氢键缔合形成二聚醋酸,此时醋酸的电离首先需要吸热来破坏作用力较强的氢键,因此,整个电离过程的焓变 $\Delta H > 0$;当升高到一定温度后,二聚醋酸分子含量大为减少,分子间的氢键作用不占主导地位,反而由于自由离子水合过程所释放的能量大于醋酸分子解离过程所吸收的能量,从而表现为电离过程的焓变 $\Delta H < 0$,于是醋酸的电离度 α 和电离平衡常数 K_a 就出现了上述随温度变化的情况。

综上,“弱电解质在水中的电离是一个吸热过程,因此,升高温度会促使电离平衡向电离的方向移动,电离平衡常数也随之增大”,这种说法是不严密的,只适合部分弱电解质。弱电解质在水溶液中的电离平衡移动方向与温度的升降之间并不完全一致,不能当作普遍适用的规律性结论来应用。通过实验可以确定的是:醋酸的电离平衡常数 K_a 的数值在不同温度下相差不大,反映出弱电

(下转第 85 页)

表1 部分实验数据

滴加试剂	体系 ORP/mV				滴定剂体积 V/mL				体系 pH		V(H ₂ O ₂) : V(滴定剂)
	起始 ORP/mV	结束 ORP/mV	Δ ORP /mV	结束 ORP 平均值/mV	起始 V/mL	结束 V/mL	Δ V /mL	平均 V/mL	结束 pH	平均 pH	
H ₂ SO ₄ (aq)	445.0	542.6	97.6	96.4	60.0	55.9	4.1	3.8	1.24	1.26	5.3
	446.0	541.1	95.1		60.0	56.1	3.9		1.25		
	444.4	540.8	96.4		60.0	56.6	3.4		1.30		
NaOH(aq)	421.2	57.6	363.6	365.9	60.0	53.7	6.3	6.5	9.78	9.83	3.1
	422.4	55.7	366.7		60.0	53.6	6.4		9.84		
	422.6	55.1	367.5		60.0	53.3	6.7		9.88		

约为 1.26 时,过氧化氢氧化性较强,可当调节体系 pH 约为 9.83 时,过氧化氢显示较弱的氧化性。本实验中, $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 5.3$, $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{NaOH}) \approx 3.1$ 。根据实验情况,研究者可控制 $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 或 } \text{NaOH})$ 的比值在 5.3 或 3.1 附近时,过氧化氢均可起到较好的不同的氧化效果。

(4) 通过实验可知,稀释会降低过氧化氢溶液的氧化性。本实验中选择氢氧化钠溶液来调节过氧化氢溶液的碱性环境时,为尽可能减小稀释造成的影响,选择 pH = 14.00 的氢氧化钠溶液进行实验较为合适(注:直接加固体氢氧化钠,溶解

放热对实验会造成影响)。浓硫酸具有强氧化性,且溶解放热,故实验中选择稀硫酸溶液调节过氧化氢溶液的酸性环境时,为尽可能减小稀释造成的影响,选择 pH = 1.00 的硫酸溶液进行实验。

参考文献:

- [1] 吴星,吕琳,杨仑,吴频庆. 过氧化氢使酚酞褪色机理的探讨[J]. 化学教育, 2014, (11): 79~81.
- [2] 宋心琦主编. 普通高中课程标准实验教科书·化学1(第3版)[M]. 北京: 人民教育出版社, 2014: 35~39.
- [3][4] 武汉大学,吉林大学等校编. 高等学校教材无机化学(上册)(第3版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1994: 503~507, 428~429.

(上接第 81 页)

解质电离过程的热效应较小。正如鲁科版选修4《化学反应原理》^[8]中指出的“弱电解质电离过程的热效应较小,在温度变化不大的情况下,一般可不考虑温度变化对电离平衡的影响。”

5 结语

利用 DIS 电导法技术探究醋酸的电离平衡过程,一方面可以作为高中化学实验教学中对弱电解质溶液的电离平衡规律的验证和检验(如温度、浓度对电离度 α 和电离平衡常数 K_a 的影响),另一方面还可以通过由定性解释到定量实验的改变,藉由 DIS 技术的帮助,缩短探究实验的时间,拓展探究问题的思路,不仅开阔了学生的学习视野、知识范围,更使学生在发现问题、解决问题的过程中提高了科学素养,增强了探究能力、创新精神和实践动手能力,从而达到更好的教学效果。

参考文献:

- [1] 姚子鹏主编. 高级中学课本·化学(高中一年级第2学期)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2010.
- [2] 宋心琦主编. 普通高中课程标准实验教科书·化学反应原理[M]. 北京: 人民教育出版社, 2011.
- [3] 李将源,李元文,王文斌. 基于 Lab VIEW 7 Express 电导法测定弱酸解离常数的虚拟仪器[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2007, 29(1): 67~71.
- [4] 周钢,兰叶青. 电导法测定醋酸的电离平衡常数实验的改进[J]. 大学化学, 2004, 19(6): 35~37.
- [5] 王磊,司步磊. 利用手持技术实验测定醋酸为弱电解质[J]. 中小学实验与装备, 2016, 26(4): 64~64.
- [6] 凌小红,刘丞志. 求解醋酸溶液极限摩尔电导率的一种方法——线性回归分析[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2006, 2(1): 55~57.
- [7] 傅献彩,沈文霞,姚天扬等. 物理化学(下册)(第5版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 27.
- [8] 王磊主编. 普通高中课程标准实验教科书·化学反应原理[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 2011.