

实验：电离常数和电离度的测定

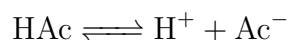
专业名称 姓名 学号 XXXXXXXXXXXXXXXX

20xx 年 xx 月 xx 日

一、实验原理与操作方法

(一) 实验原理

乙酸 (CH_3COOH 或 HAc) 是弱电解质，在水溶液中存在下列电离平衡：



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}, \quad \alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c}$$

式中： $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{Ac}^-]$ 和 $[\text{HAc}]$ 分别为 H^+ 、 Ac^- 和 HAc 的平衡浓度， K_a 是电离平衡常数， α 是电离度。

HAc 溶液的总浓度 c 可以使用 NaOH 标准溶液滴定测得；由电离平衡式，可知 H^+ 和 Ac^- 的平衡浓度相等，使用 pH 计测量溶液的 pH ，再根据 $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ 就可以得到平衡浓度；另外， $[\text{HAc}] = c - [\text{H}^+]$ ，带入公式可以计算得到该温度下的 K_a 和 α 。

(二) 操作方法

(1) 使用分析天平取三份邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 固体于锥形瓶中，质量区间为 $0.4 \sim 0.6\text{g}$ ，加入 $40 \sim 60\text{ml}$ 纯水使其溶解，并加入 $2 \sim 3$ 滴酚酞指示剂；

(2) 取 15ml 的 NaOH 溶液，稀释至约 300mL ，用该溶液滴定锥形瓶中的 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 溶液，使其变为微红色，并且保持半分钟不褪色（滴定三次）；

(3) 根据 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 的质量和消耗 NaOH 溶液的体积计算 NaOH 溶液的浓度、相对偏差、平均相对偏差；

(4) 取 25mL 的 HAc 溶液置于锥形瓶中，滴加酚酞指示剂之后用标定好的 NaOH 溶液进行滴定，计算得出 HAc 溶液的浓度、相对偏差、平均相对偏差（滴定三次）；

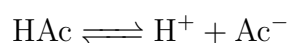
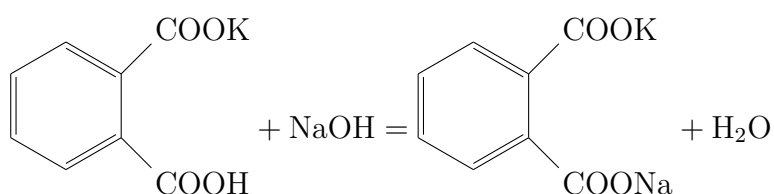
(5) 分别取 5mL、10mL、25mL 已标定浓度的 HAc 溶液于三个不同的 50mL 容量瓶中，定容至刻度线处，此时可以得到四种不同浓度的 HAc 溶液；

(6) 用标准缓冲溶液校准 pH 计，将上述的四种不同浓度的 HAc 溶液注入 50mL 的小烧杯中，然后用校准后的 pH 计由稀到浓依次测量它们的 pH 值，并记录温度。

(三) 实验中待记录的数据

KHC₈H₄O₄ 的质量、标定 NaOH 时所消耗的 NaOH 溶液的体积、标定 HAc 时所消耗的 NaOH 溶液的体积、4 种不同浓度 HAc 溶液的 pH 值、测量 pH 时的温度。

(四) 化学反应方程式



二、结果与讨论

表 1: NaOH 溶液标定及 HAc 溶液浓度测定数据表

标定	编号		1	2	3
	基准物邻苯二甲酸氢钾质量 m/g		0.5163	0.4311	0.5236
	所用 NaOH 溶液体积 V/mL		23.82	19.92	24.18
	全距/mL		0.36		
	NaOH 溶液浓度 C/mol · L ⁻¹	测定值	0.1061	0.1060	0.1060
		平均值	0.1060		
	NaOH 溶液浓度测定值的相对偏差		0.09%	0	0
NaOH 溶液浓度测定值的平均相对偏差		0.03%			
测定	所取 HAc 溶液体积 V/mL		25.00	25.00	25.00
	所用 NaOH 溶液体积 V/mL		32.90	32.95	33.00
	全距/mL		0.10		
	HAc 溶液浓度 C/mol · L ⁻¹	测定值	0.1395	0.1397	0.1399
		平均值	0.1397		
	HAc 溶液浓度测定值的相对偏差		-0.15%	0	0.15%
	HAc 溶液浓度测定值的平均相对偏差		0.10%		

表 2：测定醋酸电离度和电离常数的数据及处理（温度：23.0°C）

编号	V _{HAc} /mL	定容体积/mL	C _{HAc} /mol·L ⁻¹	pH	[H ⁺]/mol·L ⁻¹	K _a	α
1	5.00	50.00	0.01397	3.33	4.7×10^{-4}	1.6×10^{-5}	3.4%
2	10.00	50.00	0.02794	3.15	7.1×10^{-4}	1.8×10^{-5}	2.4%
3	25.00	50.00	0.06985	2.92	1.2×10^{-3}	2.1×10^{-5}	1.7%
4	50.00	——	0.1397	2.78	1.7×10^{-3}	2.0×10^{-5}	1.2%

经过计算，23.0°C 下醋酸的电离平衡常数 K_a 的平均值为： 1.9×10^{-5} ，与文献值符合程度较好。

若以 298K 时的电离平衡常数^[1]为基准（在该温度附近，K_a 随温度的变化不大^[2]），四种浓度下电离平衡常数测定值的相对偏差、平均相对偏差、相对误差、平均相对误差如下表：

编号	1	2	3	4
C _{HAc} /mol·L ⁻¹	0.01397	0.02794	0.06985	0.1397
K _a	1.6×10^{-5}	1.8×10^{-5}	2.1×10^{-5}	2.0×10^{-5}
K _a 平均值	1.9×10^{-5}			
相对偏差	-16%	-6%	11%	6%
平均相对偏差	10%			
298K 下的 K _a	1.75×10^{-5}			
相对误差	-9%	3%	20%	15%
平均相对误差	8%			

三、实验分析与总结

（一）、实验分析

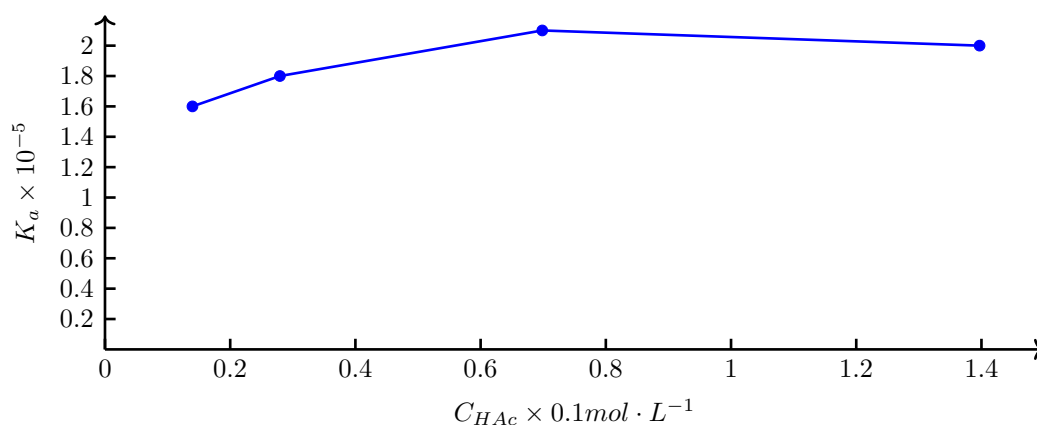
本实验通过 pH 法测定醋酸溶液的 pH 值（在校准 pH 计时，仪表显示的斜率为 100.4）、通过酸碱滴定测定醋酸的浓度 c 来计算在一定温度下醋酸的电离平衡常数 K_a 与电离度 α，实验原理较为简单。

通过该实验，我们可以得到以下几个结论：

- (1) 对于弱酸，其浓度越小，其电离度越大；
- (2) 浓度越大，弱酸溶液的 [H⁺] 越大，pH 值越小；

(3) 在不同浓度下，电离平衡常数略有波动，但从变化趋势来看（具体可看下图），这种波动应当是由实验误差造成的，电离平衡常数的大小与弱酸的浓度无关。

图 1. $K_a - C_{HAc}$



查阅文献，醋酸在 298K 下的电离平衡常数为 1.75×10^{-5} [1]，在 25.0°C 附近，电离平衡常数 K_a 与温度之间关联不明显，图像较为“平坦”，平坦段出现在 20°C ~ 24°C [2]，于是可以认为在 23.0°C 的温度下，电离平衡常数约为 1.75×10^{-5} ，而本实验的测定值与其略有偏差。出现该误差，原因可能是：

- (1) 滴定时出现操作误差；
- (2) 醋酸易挥发，如果暴露在空气中太久会导致浓度的偏差；
- (3) 转移溶液的时候，容器内壁有水，降低了溶液浓度。

(二)、实验改进

依据误差的来源，本实验有以下的几个改进方向：

- (1) 醋酸易挥发，NaOH 容易和空气中的 CO_2 发生反应，因此需要快速进行试验，尽量减少因挥发或者吸收空气中的物质导致的浓度变化；
- (2) 测定 pH 时，盛放溶液的容器在盛放前应洁净干燥，使用滤纸片擦干水分；
- (3) 进行滴定操作，快到滴定终点时需要放慢滴加溶液的速度，避免溶液添加过多。

四、思考题

- (1) 弱电解质溶液的电离度 (α) 与哪些因素有关？

弱电解质的电离度与弱电解质溶液的温度、浓度以及弱电解质的电离平衡常数有关。

- (2) 若分别改变 HAc 溶液的温度和浓度，测得的 K_a 和 α 有无变化？为什么？

改变温度时，测得的 K_a 和 α 均有变化，因为两者都和温度有关；但若是仅改变浓度，由于 K_a 只和温度有关， K_a 将不会发生改变，但是会改变 α ，因为：

$$\alpha = \frac{[H^+]}{c}, \quad K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]}$$

根据两个式子，可以计算得到：

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_ac}}{2}$$

$$\alpha = \frac{[H^+]}{c} = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_ac}}{2c} = -\frac{K_a}{2c} + \sqrt{\left(\frac{K_a}{2c}\right)^2 + \frac{K_a}{c}}$$

根据该式子，容易可以看出浓度 c 越小，电离度 α 越大。

参考文献

- [1] 宋天佑, 程鹏, 徐家宁, and 张丽荣, 无机化学. 高等教育出版社, 2019.
- [2] 韦明新 and 郑雪鹤, “醋酸电离平衡的温度影响及其热力学分析,” 九江师专学报, no. 06, pp. 36–40, 1987.