

关于硫酸钡溶度积常数的测定的实验报告

课程名称: 基础化学实验

课程日期: 2022年10月15日

第一作者: 安阳

班级: 22

学号: 22377264

邮箱: anyang@buaa.edu.cn

单位: 北京航空航天大学 北京市海淀区学院路37号

共同作者: 伊治同 谢池



摘要 本实验分别测定用实验室制 BaSO_4 固体和商用 BaSO_4 固体制备出的饱和溶液的电导率, 利用其无限稀释电导率与溶液浓度、电导率的关系, 测定并计算出 BaSO_4 的溶度积. 这种测定方法也可以推广到一些其它难溶电解质溶度积的测定. 由于各种因素, 本次实验的误差与理论值相差较大, 报告中会有对其具体的分析. 但有限的实验结果仍显示, 商业用 BaSO_4 纯度仍低于实验室制 BaSO_4 .

关键词 硫酸钡 溶度积 电导率

1 引言

本实验的目的是测定 BaSO_4 的溶度积. 考虑到溶度积的定义, 有式 1.

$$K_{\text{sp},\text{BaSO}_4} = c_{\text{Ba}^{2+}} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} = c_{\text{BaSO}_4}^2 \quad (1)$$

式 1 中 $K_{\text{sp},\text{BaSO}_4}$ 为 BaSO_4 的溶度积, 而 $c_{\text{Ba}^{2+}}, c_{\text{SO}_4^{2-}}$ 分别为 BaSO_4 饱和溶液中 $\text{Ba}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$ 的浓度. 由于它们都可以视为 BaSO_4 的浓度, 即 $c_{\text{BaSO}_4}^2$, 从而等式右半部分成立.

考虑测定 c_{BaSO_4} 的方法, 常用的方法有离子交换法、电导率法等, 此实验使用电导率法测量溶液中 BaSO_4 的浓度. 已知电解质溶液中存在着式 2 关系.

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (2)$$

式 2 中 Λ_m 表示溶液的摩尔电导率、 κ 表示溶液的电导率、 c 表示电解质浓度. 对于难溶电解质 BaSO_4 , 其饱和溶液可以被看作无限稀释的溶液, 从而其摩尔电导率与无限稀释电导率相等, 即有 $\Lambda_{m,\text{BaSO}_4} = \Lambda_{m,\text{BaSO}_4}^\infty$, 其中 $\Lambda_{m,\text{BaSO}_4}^\infty$ 表示 BaSO_4 的无限稀释摩尔电导率, 可以在物理化学手册[1]上查得. 结合以上公式与实际情况, 在难溶电解质 BaSO_4 的饱和溶液中, 式 2 可以写为式 3.

$$\begin{aligned} c_{\text{BaSO}_4} &= \frac{\kappa_{\text{BaSO}_4}}{\Lambda_{m,\text{BaSO}_4}} \\ &= \frac{\kappa_{\text{aq}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}}{\Lambda_{m,\text{BaSO}_4}^\infty} \end{aligned} \quad (3)$$

式 3 中 $\kappa_{\text{aq}}, \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为饱和 BaSO_4 溶液的电导率和去离子水的电导率. 将式 3 代入式 1 中即可得到 $K_{\text{sp},\text{BaSO}_4}$

和 $\kappa_{\text{aq}}, \kappa_{\text{H}_2\text{O}}, \Lambda_{m,\text{BaSO}_4}^\infty$ 的关系式 4.

$$K_{\text{sp},\text{BaSO}_4} = \left(\frac{\kappa_{\text{aq}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}}{\Lambda_{m,\text{BaSO}_4}^\infty} \right)^2 \quad (4)$$

本实验会分别测定实验室制 BaSO_4 固体和商业用 BaSO_4 成品的溶度积常数, 并依据测定结果对两者纯度作出评定与估计.

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

仪器: DDS-11A 型电导率仪, 烧杯 (100 mL).

试剂: $\text{BaCl}_2(0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$, $\text{H}_2\text{SO}_4(0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$, $\text{AgNO}_3(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$, 商业 BaSO_4 成品.

2.2 实验过程

2.2.1 实验室制备 BaSO_4 沉淀

量取 20 mL $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液置于 100 mL 烧杯中, 再量取 20 mL $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$ 溶液置于另外的 100 mL 烧杯中, 加热近沸 (至刚有气泡出现), 在搅拌下趁热将 BaCl_2 慢慢滴入 (每秒钟约 2 ~ 3 滴) H_2SO_4 溶液中, 然后将盛有沉淀的烧杯放置于沸水浴中加热, 并搅拌 10 min, 静置冷却 20 min, 得到粗制的 BaSO_4 沉淀.

用倾析法去掉沉淀的清液, 再用近沸的去离子水洗涤 BaSO_4 沉淀 3 ~ 4 次, 直到检验清液中无 Cl^- 为

止¹², 得到较为纯净的 BaSO₄ 沉淀³.

2.2.2 用两种 BaSO₄ 固体分别制备饱和 BaSO₄ 溶液并测定电导率

分别向实验室制备的 BaSO₄ 沉淀和商业 BaSO₄ 固体中加入 40 mL 去离子水, 煮沸 3 ~ 5 min, 并不断搅拌, 冷却至室温, 得到饱和的 BaSO₄ 溶液⁴. 用电导率仪分别测定两种饱和 BaSO₄ 溶液和去离子水的电导率, 得到 $\kappa_{\text{aq1}, \text{BaSO}_4}$, $\kappa_{\text{aq2}, \text{BaSO}_4}$ 和 $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$.

2.3 其它注意事项

1. 此处由于实验中去离子水电导率单独测定, 故对去离子水其本身的电导率无特殊要求.
2. 在测量电导率时, 一定要保证烧杯底部仍有尚未溶解的 BaSO₄ 固体, 从而保证溶液是饱和状态.
3. 测量电导率时, 还应注意应当尽快读数, 减少空气中 CO₂ 气体的溶解对溶液电导率的影响.
4. 另外, 为减小误差, 每一个样本的电导率最好测量三次, 并计算每个样本的平均数作为有效值.

3 数据处理与分析

3.1 数据处理与计算

原始数据见附表. 实验时的气温按照 25 °C, 气压按照 101 kPa 计算. 在物理化学实验手册[1]中可以查询得到 25 °C 下 $\Lambda_{m, \text{BaSO}_4}^\infty = 286.88 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

将原始数据中每组的三次测量数据取平均数, 并将电导率转化为国际单位制数值, 得到结果如式 5.

$$\begin{aligned} \kappa_{\text{aq1}, \text{BaSO}_4} &= 1.034 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \\ \kappa_{\text{aq2}, \text{BaSO}_4} &= 2.02 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \\ \kappa_{\text{H}_2\text{O}} &= 1.496 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned} \quad (5)$$

式 5 中 $\kappa_{\text{aq1}, \text{BaSO}_4}$ 表示实验室制 BaSO₄ 饱和溶液的电导率, 而 $\kappa_{\text{aq2}, \text{BaSO}_4}$ 表示商业用 BaSO₄ 饱和溶液的电导率. 将式 5 代入式 4 中可以得到式 6.

$$\begin{aligned} K_{\text{sp1}, \text{BaSO}_4} &= 9.504 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \\ K_{\text{sp2}, \text{BaSO}_4} &= 4.251 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \end{aligned} \quad (6)$$

式 6 中 $K_{\text{sp1}}, K_{\text{sp2}}$ 分别为实验室制 BaSO₄ 饱和溶液和商业用 BaSO₄ 饱和溶液的溶度积.

3.2 误差分析

查阅物理化学手册[2]知道 BaSO₄ 的标准溶度积为 $K_{\text{sp0}, \text{BaSO}_4} = 1.06 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$, 下分别计算两组溶液的相对误差 α_1, α_2 . 有相对误差的计算公式如式 7 所示.

$$\alpha = \frac{|K_{\text{sp}} - K_{\text{sp0}}|}{K_{\text{sp0}}} \quad (7)$$

将式 6 代入式 7 中, 得到式 8.

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 796.60\% \\ \alpha_2 &= 3910.38\% \end{aligned} \quad (8)$$

式 8 中的 α_1, α_2 分别指实验室制 BaSO₄ 和商业用 BaSO₄ 的溶度积的测量相对误差. 注意到两个误差均远大于 100%, 其中商业用 BaSO₄ 的相对误差更是高于 3900%.

分析实验过程中的误差, 其可能和以下因素有关:

1. 在搅拌和冷却的过程中存在空气中的 CO₂ 气体溶解于溶液中, 从而导致测得电导率偏高.
2. 考虑溶液中可能会有部分未洗涤干净的 H⁺ 离子, 从而增大溶液的电导率, 使电导率仪读数偏高.
3. 洗涤用的 AgNO₃ 溶液浓度为 0.1 mol · L⁻¹. 查询手册知道 $k_{\text{sp}, \text{AgCl}} = 1.77 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$, 从而沉淀中 Cl⁻ 的浓度可能仍在 1 × 10⁻⁹ mol · L⁻¹ 左右. 不过考虑到溶液中 Ba²⁺, SO₄²⁻ 的离子浓度应都在 1 × 10⁻⁵ mol · L⁻¹ 左右, 推测 Cl⁻ 离子对误差的影响可能较小.
4. 实验时未测量大气压强和实验室的气温. 在计算时直接使用了 $K_{\text{sp}, \text{BaSO}_4}^\ominus$, 这可能会导致部分的实验误差.
5. 实验人员多为首次实验, 存在使用仪器不熟练, 操作不标准的情况, 这可能会导致部分的实验误差.
6. 对于相同的实验人员, 实验室制 BaSO₄ 和商业用 BaSO₄ 的相对误差差别却很大, 这可能是由于商业用 BaSO₄ 为控制成本, 其纯度低于实验室制 BaSO₄, 含有可溶杂质, 从而导致实验误差.

¹具体检验的方法是: 取少最后一次洗涤的清液并向其中滴加 AgNO₃ 溶液, 若无沉淀生成, 则沉淀中 Cl⁻ 已经洗涤干净.

²此处需要洗涤 Cl⁻ 是因为沉淀中存在的杂质 Cl⁻ 易溶于水, 从而会增大溶液的电导率, 造成测得结果偏大.

³为保证叙述的严谨性, 此处部分描述借鉴于《无机化学实验(第四版)》李梅君、徐志珍等, 第51页[1].

⁴这是制备饱和溶液的通用方法, 在以后制备其它饱和溶液时亦可作为参考.

4 结论

本实验通过测定饱和溶液的电导率, 计算出 25°C 下 BaSO_4 的溶度积在 $9 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$, 比理论值高了大致 800% 左右, 和理论值大致相差不到一个数量级.

而对于商用 BaSO_4 固体, 在相同的实验人员和实验操作下, 其溶度积远大于实验室制 BaSO_4 固体, 推测其纯度低于实验室制 BaSO_4 沉淀.

5 体会与建议

本次实验是第一次化学实验. 我们注意到实验结果的误差很大, 我们推测这和我们使用仪器、进行实验操

作仍不熟练, 不标准有关. 在数据处理的过程中, 我们意识到了规范的实验操作对限制误差的重要性.

在实验之外我们也有很多提升. 在撰写实验报告的过程中, 我进一步了解了实验报告论文的格式及结构. 我们还注意到了提前计划实验流程的重要性, 此次实验我们没有测量实验室的室温和气压, 这可能导致了部分误差的产生.

建议在冷却的时候使用冰水浴, 减少溶液冷却的时间, 从而降低空气中 CO_2 溶解对实验结果造成的误差.

6 致谢

感谢伊治同、谢池同学的合作, 同时感谢王广胜老师、郭子薇助教、蔡博助教等对我们实验的指导.

参考文献

- [1] 华东理工大学无机化学教研组. 无机化学实验[M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2007. 1, 3.1, 3
- [2] 宋天佑, 程鹏, 徐家宁, 等. 无机化学上册[M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2019. 3.2