

## 关于醋酸解离平衡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22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

地址: 北京市海淀区学院路37号



**摘要** 本实验分别用 pH 法和电导率法测定醋酸在水溶液中的解离平衡常数. 在 pH 法中, 我们测量了不同浓度醋酸溶液的 pH 值, 结合醋酸浓度算出醋酸的解离平衡常数. 在电导率法中, 我们测量了不同浓度醋酸溶液的电导率, 利用其无限稀释电导率与溶液浓度、电导率的关系, 测定并计算出醋酸的解离平衡常数. 这两种测定方法也可以推广至一些其它弱电解质电离平衡常数的测定. 实验结果显示, 两组实验误差都被控制到了一定范围内, 其中电导率法的实验误差在数据上更是低于 5%. 但是考虑到平均之前的原始数据方差还是较大, 我们认为这次的低误差中存在着偶然因素的影响.

**关键词** 醋酸 解离平衡常数 pH 电导率

## 1 引言

### 1.1 醋酸的解离平衡

已知醋酸在水中存在解离平衡 式 1.



式 1 平衡常数表达式如 式 2.

$$K_{\text{HAc}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}} \quad (2)$$

我们在本实验中将分别利用 pH 法和电导率法测定以上数据, 从而测定  $K_{\text{HAc}}$ .

### 1.2 pH 法

设醋酸的起始浓度为  $c_0$ . 考虑解离平衡时应有  $c_{\text{H}^+} = c_{\text{Ac}^-}$ <sup>1</sup>, 将其代入 式 2 可以得到 式 3.

$$K_{\text{HAc}} = \frac{c_{\text{H}^+}^2}{c_0 - c_{\text{H}^+}} \quad (3)$$

考虑测得的溶液  $c_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}$ , 从而可以整理计算式为 式 4.

$$\begin{cases} K_{\text{HAc}} = \frac{c_{\text{H}^+}^2}{c_0 - c_{\text{H}^+}} \\ c_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} \end{cases} \quad (4)$$

式 4 中  $c_0, \text{pH}$  为实验测得量, 而  $K_{\text{HAc}}, c_{\text{H}^+}$  为计算所得量.

<sup>1</sup>在 pH 法中, 我们将水中的  $\text{H}^+$  离子视为全部由醋酸电离出, 但实际上有部分  $\text{H}^+$  离子是由水电离出的. 不过考虑在  $\text{pH} = 3$  的条件下, 水电离出的  $c_{\text{H}^+}$  大致在  $10^{-11}$  量级, 而醋酸电离出的  $c_{\text{H}^+}$  在  $10^{-3}$  量级, 从而可以相当程度上认为溶液中的  $\text{H}^+$  离子全部由醋酸电离.

### 1.3 电导率法

设醋酸的解离度为  $\alpha$ ，初始浓度为  $c_0$ 。此时式 2 可以写成式 5。

$$K_{\text{HAc}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}} = \frac{(c_0\alpha)^2}{c_0(1-\alpha)} = \frac{c_0\alpha^2}{1-\alpha} \quad (5)$$

于是只要测定出醋酸的解离度  $\alpha$  即可。

我们使用电导率法测定溶液的解离度，这里引入摩尔电导率  $\Lambda_m$  的概念，它是指含有 1 mol 电解质溶液且厚度为 1 m 时的电导。它和电导率  $\kappa$  的关系如式 6。

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (6)$$

式 6 中的  $c$  指的就是电解质溶液的浓度。

对于弱电解质溶液，其在无限稀释时可以被看作完全解离的状态，此时的摩尔电导率可以视作无限稀释摩尔电导率  $\Lambda_m^\infty$ ，这个数据可以在物理化学手册[1]上查到。又知道弱电解质的解离度  $\alpha$  与摩尔电导率的关系如式 7。

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} \quad (7)$$

将式 7 代入式 5，并与式 6 整合得到式 8。

$$\begin{cases} K_{\text{HAc}} = \frac{c_0 \Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)} \\ \Lambda_m = \frac{\kappa}{c_0} \end{cases} \quad (8)$$

式 8 中的  $\kappa, c_0$  为实验测得量， $\Lambda_m, K_{\text{HAc}}$  为计算所得量， $\Lambda_m^\infty$  为常数。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

仪器：DDS—11 型电导率仪，pHS—3C 酸度计，滴定管（酸式），烧杯（50 mL，洁净、干燥）。

试剂：HAc（0.0962 mol·L<sup>-1</sup> 标准溶液），标准缓冲溶液（pH = 4.00）。

### 2.2 实验过程

#### 2.2.1 配置不同浓度的 HAc 溶液

将 4 只洁净干燥的烧杯编成 1 ~ 4 号，然后按下表的烧杯编号用两只滴定管分别准确放入已知浓度的 HAc 溶液和去离子水。<sup>2</sup>具体的浓度比例如表 1 所示。

烧杯编号	HAc 的体积 mL	H <sub>2</sub> O 的体积 mL	HAc 的浓度 $c_0$ mol·L <sup>-1</sup>
1	3.00	45.00	$6.01 \times 10^{-3}$
2	6.00	42.00	$12.03 \times 10^{-3}$
3	12.00	36.00	$24.05 \times 10^{-3}$
4	24.00	24.00	$48.10 \times 10^{-3}$

表 1: 不同浓度的溶液比例配置表

<sup>2</sup>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 41 页[1]。

### 2.2.2 测定 HAc 溶液的 pH

利用酸度计由稀到浓<sup>3</sup>测定 1 ~ 4 号 HAc 溶液的 pH, 并记录数据.

### 2.2.3 测定 HAc 液的电导率

用电导率仪由稀到浓<sup>4</sup>测定 1 ~ 4 号 HAc 溶液的电导率, 得到  $\kappa$ , 并记录数据.

## 2.3 其它注意事项

1. 配置不同浓度的 HAc 溶液的时候, 要保证烧杯的洁净和干燥, 保证配置出 HAc 溶液浓度的准确.
2. 在使用滴定管前, 应使用待测溶液将其润洗三次, 减少滴定溶液的误差.
3. 在使用 pH 计时, 应当先使用标准缓冲溶液对其进行标定校准. 在每次测定之后, 应当使用干滤纸将测量头上残余的溶液完全擦干, 避免其影响下一次测量结果. 另外, 在测量时应当等到 pH 计读数基本稳定之后再行数据记录.

## 3 数据分析

### 3.1 数据处理与计算

#### 3.1.1 利用 pH 法进行数据计算

原始数据见附表. 对测量出的 pH 值代入式 4 进行计算, 结果如表 2. 将计算出的四组  $K_{\text{HAc}}$  数据进行平均处理, 得到最终的结果式 9.

$$K_{\text{HAc}1} = 4.75 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (9)$$

#### 3.1.2 利用电导率法进行数据计算

原始数据见附表. 查阅物理化学手册[1]知道在  $18^\circ\text{C}$  下,  $\Lambda_{\text{m}}^\infty = 3.49 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . 对测量出的电导率  $\kappa$  代入式 8, 得到表 3. 将计算出的四组  $K_{\text{HAc}}$  数据进行平均处理, 得到最终的结果式 10.

$$K_{\text{HAc}2} = 1.83 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (10)$$

烧杯编号	HAc 的浓度 $c_0$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	$\frac{c_{\text{H}^+}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{K_{\text{HAc}}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$
1	$6.01 \times 10^{-3}$	3.28	$5.248 \times 10^{-4}$	$5.02 \times 10^{-5}$
2	$12.03 \times 10^{-3}$	3.05	$8.913 \times 10^{-4}$	$7.13 \times 10^{-5}$
3	$24.05 \times 10^{-3}$	3.03	$9.333 \times 10^{-4}$	$3.77 \times 10^{-5}$
4	$48.10 \times 10^{-3}$	2.92	$12.023 \times 10^{-4}$	$3.08 \times 10^{-5}$

表 2: pH 法的测量数据及计算结果

<sup>3</sup>此处由稀到浓的顺序是避免对酸度计测量头清理不完全而导致的实验误差.

<sup>4</sup>同上.

烧杯编号	HAc 的浓度 $c_0$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\kappa$ $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	$\Lambda_m$ $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$K_{\text{HAc}}$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
1	$6.01 \times 10^{-3}$	$9.46 \times 10^{-3}$	$1.57 \times 10^{-3}$	$1.27 \times 10^{-5}$
2	$12.03 \times 10^{-3}$	$1.63 \times 10^{-2}$	$1.35 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-5}$
3	$24.05 \times 10^{-3}$	$2.48 \times 10^{-2}$	$1.03 \times 10^{-3}$	$2.16 \times 10^{-5}$
4	$48.10 \times 10^{-3}$	$3.39 \times 10^{-2}$	$7.05 \times 10^{-4}$	$2.00 \times 10^{-5}$

表 3: 电导率法的测量数据及计算结果

### 3.2 误差分析

查阅物理化学手册[2]知道在  $18^\circ\text{C}$  下醋酸的解离平衡常数  $K_{\text{HAc}0} = 1.75 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 计算得到相对误差如式 11.

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= 71.43\% \\ \alpha_2 &= 4.40\%\end{aligned}\tag{11}$$

式 11 中  $\alpha_1, \alpha_2$  分别指用 pH 法和电导率法测得的相对误差. 注意到两组实验数据的误差都在 100% 以内, 其中电导率法实验的误差更是在 5% 以内. 这次的误差结果远小于上一次的实验相对误差[3], 表现出了一定的进步. 但是观察电导率法的四组原始数据, 可以看出四组原始数据的方差仍较大, 结果较为分散, 推测这一组的低误差结果有着一一定的偶然性.

分析实验过程中的误差, 可能与以下因素有关:

1. 在制备醋酸溶液的过程中, 存在部分醋酸挥发至空气中, 从而使实际进行测定的溶液浓度偏小. 这可能部分导致了部分实验组中  $K_{\text{HAc}}$  的偏小.
2. 实验人员为首次使用 pH 计, 存在仪器使用比较不熟练、不严谨的情况, 我们推测这可能导致了主要实验误差的产生, 例如滴定量上的误差.
3. 在进行电导率法实验时未测量实验室的气温. 在计算时直接使用了  $18^\circ\text{C}$  下的  $\Lambda_m^\infty$ . 但实际上对于不同的室温, 最好使用内插法[1]求出对应的  $\Lambda_m^\infty$  值. 这可能会导致部分的实验误差.
4. 注意到电导率法测量的四组数据中, 第 2, 3, 4 组数据相对接近, 而第 1 组数据相较其它 3 组数据相差较大, 这可能是由于测量第一组数据时未擦干净电导率仪测量头上的去离子水从而导致计算出的电导率偏小, 进而导致结果偏小. 不过我们按照由稀到浓的顺序来测量, 这个因素并没有影响后三组数据的准确性. 从这个角度讨论, 可能只用后三组数据计算出的结果更符合实验的严谨性. 若只取后三组数据并计算其平均值, 我们可以得到  $K'_{\text{HAc}2} = 2.01 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 相对误差为  $\alpha'_2 = 14.86\%$ . 我们认为这个结果可信度更高. 这也是我们断定原实验结果的低误差具有偶然性的原因.

## 4 结论

本实验分别利用 pH 法和电导率法测定了 HAc 的解离平衡常数. 计算得出的常数分别为  $K_{\text{HAc}1} = 4.75 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $K_{\text{HAc}2} = 1.83 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 与理论值相对比, 其误差分别为  $\alpha_1 = 71.43\%$  和  $\alpha_2 = 4.40\%$ . 其中 pH 法测定出的误差仍较大, 而电导率法测定出的低误差应存在一定的偶然因素. 在去除了偶然因素数据后, 计算出电导率法数据为  $K'_{\text{HAc}2} = 2.01 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\alpha'_2 = 14.86\%$ , 我们认为这个较高可信度的结果及误差在可接受范围内.

## 5 体会与建议

本次实验是第二次化学实验. 在误差处理方面, 与上次实验约 800% 的误差[3]相比, 本次实验的误差有了较大程度的下降, 这也一定程度上能够体现出实验操作技能的进步和误差意识的增强. 但本次约 70% 的误差意味着我们仍然有改进的空间, 我们认为这可以通过进一步规范实验操作、增进实验技能来达成.

本次实验还暴露出了操作者在实验上的一些问题, 如实验滴定的不准确、等待 pH 计示数稳定时间过短等. 这些问题对实验准确性的影响是极大的, 应该尽量消除. 我们在本次实验中注意到了这点, 并会在下次实验时尽量做到操作规范、严谨.

建议在实验室准备温度计, 用于准确测量实验环境的气温, 从而让实验者得以计算出准确的  $A_m^\infty$ .

## 6 致谢

感谢王广胜老师、蔡博助教、郭子薇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, 2, 3.1.2, 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
- [3] 安阳, 伊治同, 谢池. 关于硫酸钡溶度积常数的测定的实验报告[R]. 北京: 北京航空航天大学, 2022. 3.2, 5