

# 物理化学实验报告

班级：           

姓名：           

学号：           

实验日期： 2019年3月21日

实验名称： 电导法测定乙酸的电离平衡常数、硫酸钡的沉淀平衡常数

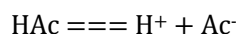
## 一、实验目的

- (一) 学会电导率仪的使用方法
- (二) 学会用电导法测定弱酸的解离平衡常数
- (三) 学会用电导法测定弱电解质的沉淀平衡常数

## 二、实验原理

### 1、电导法测定乙酸的电离平衡常数

乙酸解离反应的方程式如下：



平衡时各物质的浓度：  $c(1-\alpha)$        $c\alpha$        $c\alpha$

其中  $c$  为乙酸的初始浓度， $\alpha$  为解离度。乙酸的解离平衡常数可以表示为：

$$k^\theta = \frac{(C_{\text{H}^+}/c^\theta) \cdot (C_{\text{Ac}^-}/c^\theta)}{(C_{\text{HAc}}/c^\theta)}$$

即

$$k^\theta = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} \cdot \frac{1}{c^\theta}$$

因为温度一定时，弱电解质的解离度  $\alpha$  与摩尔电导率  $\Lambda_m$  和极限摩尔电导率  $\Lambda_m^\infty$  之间满足关系式  $\alpha = \Lambda_m / \Lambda_m^\infty$ ，而摩尔电导率  $\Lambda_m$  与电导率  $\kappa$  之间满足关系式  $\Lambda_m = \kappa / c$ ，故乙酸的解离平衡常数可以改写为

$$k^\theta = \frac{(c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} \cdot \frac{1}{c^\theta} = \frac{\Lambda_m^2 c}{\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)} \cdot \frac{1}{c^\theta} \quad (*)$$

在  $t$  ( $^\circ\text{C}$ ) 温度下已知

$$\Lambda_{m,t}^\infty(\text{H}^+) = \Lambda_{m,25^\circ\text{C}}^\infty(\text{H}^+) [1 + 0.014 \times (t - 25^\circ\text{C})]$$

$$\Lambda_{m,t}^\infty(\text{Ac}^-) = \Lambda_{m,25^\circ\text{C}}^\infty(\text{Ac}^-) [1 + 0.02 \times (t - 25^\circ\text{C})]$$

$$\Lambda_{m,t}^\infty(\text{HAc}) = \Lambda_{m,t}^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_{m,t}^\infty(\text{Ac}^-)$$

而

$$\Lambda_{m,25^{\circ}\text{C}}^{\infty}(\text{H}^{+}) = 3.498 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{m,25^{\circ}\text{C}}^{\infty}(\text{Ac}^{-}) = 0.409 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

此外，式(\*)可变形为

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^{\infty}} + \frac{1}{k^{\theta}(\Lambda_m^{\infty})^2 c^{\theta}} \cdot \Lambda_m c$$

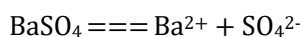
由摩尔电导率的定义式可知  $c = \kappa / \Lambda_m$ ，故此式可改写为

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^{\infty}} + \frac{\kappa}{k^{\theta}(\Lambda_m^{\infty})^2 c^{\theta}}$$

因此，在温度一定时，测定不同浓度下的电导率  $\kappa$ ，计算得到  $\Lambda_m$ ；然后将不同浓度的乙酸的  $1/\Lambda_m$  与  $\kappa$  进行线性拟合，由直线的截距可以求得极限摩尔电导率  $\Lambda_m^{\infty}$ ，由直线的斜率可求出此温度下的解离平衡常数  $k^{\theta}$ 。

## 2、电导法测定硫酸钡的沉淀平衡常数

硫酸钡是一种难溶盐。一定温度下，在  $\text{BaSO}_4$  饱和溶液中存在以下平衡



$$k_{sp,\text{BaSO}_4} = \frac{c_{\text{Ba}^{2+}}}{c^{\theta}} \cdot \frac{c_{\text{SO}_4^{2-}}}{c^{\theta}} = \left( \frac{c_{\text{BaSO}_4}}{c^{\theta}} \right)^2 \quad (*)$$

$\text{BaSO}_4$  饱和溶液的浓度很低，其摩尔电导率近似等于它的极限摩尔电导率， $25^{\circ}\text{C}$  时其值为  $287.8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。实验中测得的  $\text{BaSO}_4$  饱和溶液电导率包括了空白试样即溶剂水对电导率的贡献  $\kappa_{\text{空白}}$ ，故真正的硫酸钡对摩尔电导率的贡献应为

$$\Lambda_m = \frac{\kappa_{\text{溶液}} - \kappa_{\text{空白}}}{c_{\text{BaSO}_4}} \approx \Lambda_m^{\infty}$$

所以

$$c_{\text{BaSO}_4} \approx \frac{\kappa_{\text{溶液}} - \kappa_{\text{空白}}}{\Lambda_m^{\infty}}$$

将上式代入(\*)可得  $\text{BaSO}_4$  饱和溶液的溶度积常数为

$$k_{sp,\text{BaSO}_4} = \left( \frac{\kappa_{\text{溶液}} - \kappa_{\text{空白}}}{c^{\theta} \Lambda_m^{\infty}} \right)^2$$

## 三、仪器和药品

DDS-IIIC 型数字电导率仪、恒温槽、500mL 烧杯、50mL 容量瓶 5 个、1mL、5mL、10mL 和 25mL 带刻度的移液管各 1 支，大试管 1 支、 $0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙酸标准溶液、 $\text{BaSO}_4$  固体。

## 四、 实验数据记录

实验温度 20.5℃

测量样品	乙酸溶液的电导率 $\kappa / (\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$				$\Lambda_m$	$1/\Lambda_m$
	第一次	第二次	第三次	平均	$\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{S}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mol}$
0.2000 mol · L <sup>-1</sup>	776	777	778	777	3.89 × 10 <sup>-4</sup>	2574
0.1000 mol · L <sup>-1</sup>	563	564	564	564	5.64 × 10 <sup>-4</sup>	1773
0.0500 mol · L <sup>-1</sup>	405	405	406	405	8.10 × 10 <sup>-4</sup>	1235
0.0250 mol · L <sup>-1</sup>	288	288	289	288	11.52 × 10 <sup>-4</sup>	868
0.0125 mol · L <sup>-1</sup>	117.5	117.4	117.6	117.5	14.20 × 10 <sup>-4</sup>	704

	第一次测量	第二次测量	第三次测量	平均值
$\kappa_{\text{空白}} / \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	17.47 × 10 <sup>-4</sup>	17.50 × 10 <sup>-4</sup>	17.49 × 10 <sup>-4</sup>	17.49 × 10 <sup>-4</sup>
$\kappa_{\text{溶液}} / \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	9.87 × 10 <sup>-4</sup>	9.86 × 10 <sup>-4</sup>	9.89 × 10 <sup>-4</sup>	9.87 × 10 <sup>-4</sup>
$k_{\text{sp, BaSO}_4}$				

## 五、 实验数据处理

### 1、 乙酸解离平衡常数的测定

(1) 拟合曲线，确定截距与斜率

MATLAB 一次拟合结果为

$$\frac{1}{\Lambda_m} = 2.9379 \times \kappa + 166.6195$$

$$\text{极限摩尔电导率 } \Lambda_m^\infty = 0.006 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{解离平衡常数 } k^\theta = 9.5 \times 10^{-6}$$

(2) 与文献值比较，求相对误差

$$\frac{0.0060 - 0.0065}{0.0065} \times 100\% = 7.7\%$$

$$\frac{0.95 - 1.25}{1.25} \times 100\% = 24\%$$

### 2、 硫酸钡溶度积常数的测定

$$k_{\text{sp, BaSO}_4} = \left( \frac{17.49 \times 10^{-14} - 9.87 \times 10^{-14}}{287.8 \times 10^{-4}} \right) = 2.65 \times 10^{-10}$$