

附录 水的处理

重蒸馏水:蒸馏水是电的不良导体,但由于溶有杂质,如二氧化碳和可溶性固体杂质,它的电导显得很大,影响电导测量的结果,因而需对蒸馏水进行处理。

处理的方法:向蒸馏水中加入少量高锰酸钾,用硬质烧瓶进行蒸馏。本实验要求水的电导率应小于 $1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

(II) 弱电解质解离平衡常数的测定

一、实验目的

1. 理解奥斯特瓦尔德(Ostwald)稀释定律,学会图解法求算解离度。
2. 了解电导测定的应用,掌握电导率仪的使用方法。

二、实验原理

对于弱电解质醋酸 HAc,由于其电导率很小,所以测得的溶液的电导率应包括水的贡献,即

$$\kappa_{\text{溶液}} = \kappa_{\text{HAc}} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}} \quad (16-11)$$

电解质溶液是由正、负离子的迁移来传递电流的,在弱电解质溶液中,只有解离部分的离子才对电导有贡献,而在无限稀释的溶液中,电解质全部解离,其极限摩尔电导率 Λ_m^∞ 是正、负离子的极限摩尔电导率 $\Lambda_{m,+}^\infty$ 之和。即

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty \quad (16-12)$$

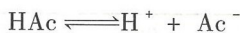
式中 ν_+ , ν_- 分别为正、负离子的化学计量数, $\Lambda_{m,+}^\infty$ 和 $\Lambda_{m,-}^\infty$ 可查表得到。

对弱电解质而言, Λ_m 与 Λ_m^∞ 的差别来自两个因素:一是电解质的不完全解离,二是离子间的相互作用。若溶液中离子浓度很低,其相互作用可以忽略,则 Λ_m 与 Λ_m^∞ 之间的关系可表示为

$$\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = \alpha \quad (16-13)$$

式中 α 为弱电解质的解离度。

醋酸在水溶液中有下列平衡:



其解离平衡常数

$$K_c^\ominus = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \left(\frac{c}{c^\ominus} \right) \quad (16-14)$$

将式(16-13)代入式(16-14)整理可得

$$K_c^\ominus = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)} \left(\frac{c}{c^\ominus} \right) \quad (16-15)$$

此式称为奥斯特瓦尔德稀释定律。改写成线性方程为

$$\frac{c}{c^\ominus} \Lambda_m = K_c^\ominus (\Lambda_m^\infty)^2 \frac{1}{\Lambda_m} - K_c^\ominus \Lambda_m^\infty \quad (16-16)$$

从(16-16)式可见,以 $\frac{c}{c^\ominus}\Lambda_m$ 对 $\frac{1}{\Lambda_m}$ 作图得一直线,斜率为 $K_c^\ominus(\Lambda_m^\infty)^2$,截距为 $-K_c^\ominus\Lambda_m^\infty$,由此可求得 $K_c^\ominus$ 和 Λ_m^∞ ,即

$$K_c^\ominus = (\text{截距})^2 / \text{斜率} \tag{16-17}$$

$$\Lambda_m^\infty = -\text{斜率} / \text{截距} \tag{16-18}$$

整理上两式,可得

$$K_c^\ominus = \text{斜率} / (\Lambda_m^\infty)^2 \tag{16-19}$$

即可求出 $K_c^\ominus$ 。(16-19)式中的 Λ_m^∞ 也可按(16-12)式计算得到。

三、仪器和试剂

恒温槽 1 台;数字式电导率仪(含电导池)1 台;移液管(10 mL)2 只。
0.10 mol · L⁻¹ HAc 溶液;电导水。

四、操作步骤

1. 调节恒温槽温度至 25.0 ℃ ± 0.1 ℃。调好电导测量装置(本实验即可以使用“惠斯登电桥”,也可以使用数字电导率仪,见“实验二十三附录”)。

2. 测定电导水的电导

依次用蒸馏水、电导水洗电极及电导池各三次,在电导池中装入电导水,水面高度应高于电极铂片 2 mm 以上,放入恒温槽中恒温后,测定其电导率。然后更换电导水,再测定两次,取其平均值。

3. 测定 HAc 溶液的电导

取 20 mL 0.1 mol · L⁻¹ HAc 溶液注入电导池中,测定其电导率。用移液管从电导池中吸出 10 mL 溶液弃掉,用另一支移液管取 10 mL 电导水注入电导池中,混合均匀,待温度恒定后,测量其电导率。如此操作,共稀释 4 次,即分别测定 0.1 mol · L⁻¹、0.05 mol · L⁻¹、0.025 mol · L⁻¹、0.012 5 mol · L⁻¹、0.006 25 mol · L⁻¹ 五种浓度溶液的电导率。

五、实验记录和处理

1. 测量数据及处理结果记录于下表中

实验温度 _____ ℃; 大气压力 _____ kPa

$c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.10	0.05	0.25×10^{-1}	1.25×10^{-2}	6.25×10^{-3}
$\kappa / (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$					
$\Lambda_m / (\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$					
$\frac{1}{\Lambda_m} / (\text{S}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mol})$					
$\frac{c}{c^\ominus} \Lambda_m / (\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$					
解离度 α					

注:表中的 Λ_m 根据 $\kappa_{\text{HAc}} = \kappa_{\text{溶液}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$ 两式计算;解离度 α 按(16-13)式计算。已知 25 ℃ 时 $\Lambda_{\text{m,H}^+}^\infty = 349.65 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Lambda_{\text{m,Ac}^-}^\infty = 40.9 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 再以 $\frac{c}{c^\ominus} \Lambda_m$ 对 $\frac{1}{\Lambda_m}$ 作图, 求出直线的斜率和截距, 按 (16-17) 式计算 $K_c^\ominus$ 。
3. 按 (16-18) 式计算 $\Lambda_{m, \text{HAc}}^\infty$, 将其代入 (16-19) 式计算 $K_c^\ominus$ 。并与作图法得到的 $K_c^\ominus$ 比较。

六、思考讨论题

1. 强、弱电解质溶液的摩尔电导率与浓度的关系有何不同?
2. 如何求电解质溶液的极限摩尔电导率?
3. 在配制醋酸溶液时, 为什么要使用电导水?
4. 25 °C 时醋酸解离平衡常数的文献值为 $K_c^\ominus = 1.754 \times 10^{-5}$, 将计算结果与此比较, 分析产生误差的原因。

七、参考文献

- [1] 胡英. 物理化学: 下册[M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 1999: 210.
- [2] 罗澄源. 物理化学实验[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1991: 99.
- [3] 刘寿长, 张建民, 徐顺. 物理化学实验与技术[M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2004: 76.
- [4] 何广平, 南俊民, 孙艳辉, 等. 物理化学实验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 106.