

电位分析法测定醋酸电离常数的实质及意义

徐佩贞

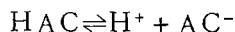
摘 要

本文根据作者长期的化学实验教学的经验,讨论了电位分析法测定醋酸电离常数的实质和意义。

以测定电位为基础的分析方法称为电位分析法。电位分析法包括电位滴定法和电位测定法两部份。电位滴定与普通滴定的主要区别在于它不用指示剂,而是利用在滴定容器内浸入一对适当的电极,在等当点附近可以观察到电极电位的突变,然后根据这一突变来确定终点到达。因此,颜色较深或混浊的,不能利用指示剂来确定滴定终点的溶液,或某些还没有合适的指示剂的滴定以及自动滴定等,大都采用电位滴定法。电位测定法同样具有电位滴定法的优点,特别是在测溶液的pH值方面,不但应用最早,最广泛,而且准确快速。因此,电位分析法的灵敏度和准确度较高,适用面较广。又由于在测定过程中得到的是电学讯号,易于实现自动化和连续分析,因而应用于成份分析、生产控制等方面的研究中。

在学生实验课中测定醋酸电离常数便是用电位测定法进行的。即利用酸度计在一定温度下得到一系列的已知浓度的醋酸溶液的pH值,然后再求出醋酸的电离常数 K_a 和电离度 α 。

醋酸是弱电解质,在水溶液中存在以下电离平衡:



设C为HAC的起始浓度, $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{AC}^-]$ 、 $[\text{HAC}]$ 分别为 H^+ 、 AC^- 、HAC的平衡浓度。

在纯HAC溶液中:

$$[\text{H}^+] = [\text{AC}^-]$$

$$[\text{HAC}] = C(1 - \alpha)$$

$$\text{则 } \alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{AC}^-]}{[\text{HAC}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]}$$

$$\text{当 } \alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C} < 5\% \text{ 时:}$$

本文1985年3月20日收到

$$K_a \approx \frac{[H^+]^2}{C}$$

按 $pH = -\lg[H^+]$, 把 pH 值换算成 $[H^+]$ 。根据 $\alpha = \frac{[H^+]}{C}$, 可求得一系列对应的醋酸
的电离度 (α) 值和电离常数 (K_a) 值。

酸度计的主体是一个精密的电位计, 用来测量已知原电池的电动势, 并直接用 pH 值表示出来。因而从酸度计上可以直观读出溶液的 pH 值。由于已知溶液的 pH 值与其电极电位 ϕ 间的关系是: 25°C 时,

$$\phi_{H^+/H_2} = -0.059 pH$$

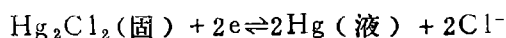
当溶液 pH 值改变 1 个单位时, 其对应的电极电位则改变 59.1 毫伏特。因此可以选择一个合适的指示电极 (如玻璃电极) 并与一个参比电极 (如甘汞电极), 一起浸泡在被测溶液中, 让它们组成一个原电池。此原电池电动势的大小, 随被测溶液的 pH 值的变化而变化, 所以从电动势值可算出溶液的 pH 值。

由于甘汞电极的电极电位在一定温度下是一个定值 ($0.245V$), 它不随溶液 pH 值的变化而改变; 而玻璃电极的电极电位随溶液 pH 值的变化而改变, 所以在一定温度下, 指示电极的电极电位决定于被测溶液的 pH 值, 它们所组成的原电池的电动势 (\mathcal{E}) 也只随溶液的 pH 值而变化。

设原电池的电动势为 \mathcal{E} , 则 25°C 时,

$$\mathcal{E} = \phi_{\text{甘汞}} - \phi_{\text{玻}}$$

在酸度计中, 应用甘汞电极做为参比电极 (图 1), 它是金属汞、 Hg_2Cl_2 和饱和 KCl 溶液组成的电极体系, 其中氯化钾溶液和氯化亚汞以及汞的混合物紧密接触形成一个平衡关系, 其电极反应为:



甘汞电极的电位 (ϕ) 决定于所使用的氯化钾的浓度。

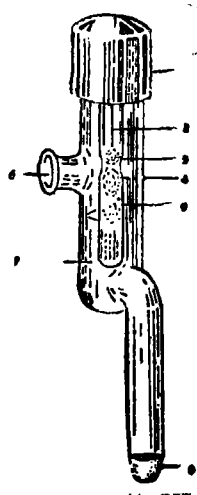


图 1 甘汞电极

1—电极帽; 2—铂丝; 3—汞;
4—汞与甘汞混合的糊状物;
5—浸有饱和 KCl 溶液的脱脂棉;
6—加液口; 7—饱和 KCl 溶液; 8—素瓷芯

$$\phi_{\text{甘汞}} = \phi^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [Hg_2^{2+}]$$

$$= \phi^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{L_{Hg_2Cl_2}}{[Cl^-]^2}$$

$$= \phi^\circ + \frac{RT}{2F} \ln L_{Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]$$

$$= \phi^\circ_{\text{甘汞}} - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-]$$

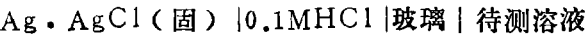
L —溶度积;

F —法拉第常数;

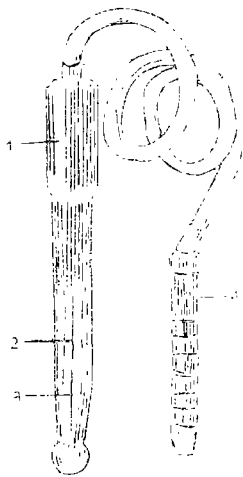
$[Cl^-]$ —氯离子浓度。

可见甘汞电极的电极电位随氯离子浓度的升高而降低，在一定温度下它是一个常数。甘汞电极中的氯化钾最常用的是饱和溶液，此外有时也使用浓度为3.5M、1.0M和0.10M的溶液。

玻璃电极（图2）的主要部份是一个空心玻璃球，球的下半部份是用含锂的玻璃吹制成的玻璃膜，其厚度约为0.2毫米，球泡的上部烧接着绝缘的铅玻璃，实际上它是一种典型的氢离子选择性电极〔注〕。球中装有0.1M HCl(或具有一定pH值的缓冲溶液)和Ag—AgCl电极。当把玻璃电极插入待测溶液中，便组成了原电池的一个极。



由于玻璃电极的球泡是一个半透膜，当把它浸入被测溶液内，被测溶液的氢离子与电极球泡表面的水化层进行离子交换。球泡内层也同样产生电极电位，由于内层氢离子不变，而外层氢离子在变化，因此内外层电位差也在变化，它的大小决定于膜内外溶液的氢离子浓度。换句话说，该电极的电位随待测溶液pH值的不同而变化。在25℃时，其电极电位根据能斯特方程可知：



$$\begin{aligned}\phi &= \phi^\circ + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]} \\ &= \phi^\circ + 0.059 \lg [\text{H}^+] \\ &= \phi^\circ + 0.059 [-\text{pH}] \\ &= \phi^\circ - 0.059 \text{pH} \\ \phi &\text{—待测溶液电极电位;} \\ \phi^\circ &\text{—标准电极电位。}\end{aligned}$$

将玻璃电极和甘汞电极组成原电池，并与电压表连接，可以测定其电动势（ε）。在25℃时：

$$\begin{aligned}\epsilon &= \phi_{\text{甘汞}} - \phi_{\text{玻}} \\ \epsilon &= 0.245 - (\phi^\circ - 0.059 \text{pH}) \\ \epsilon &= 0.245 - \phi^\circ + 0.059 \text{pH} \\ \text{所以 } \text{pH} &= \frac{\epsilon - 0.245 + \phi^\circ}{0.059}\end{aligned}$$

图2 玻璃电极

- 1—电极帽；2—内参比电极；3—pH已知的缓冲溶液；4—电头插头

应用酸度计测定时，φ° 值是利用一已知pH值的标准缓冲溶液而获得，而pH值可直接读出，温度的影响仪器本身已校正。

〔注〕 离子选择性电极是一种以电位法测量溶液中某些特定离子活度的指示电极。目前已有几十种，如玻璃电极就是具有氢离子专属性的典型离子选择性电极。

THE ESSENCE AND THE SIGNIFICANCE OF THE POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF THE DISSOCIATION CONSTANT OF ACETIC ACID

Xu Peizhen

Abstract

This Paper discusses the essence and the significance of the potentiometric determination of the dissociation constant of acetic acid on the basis of the author's long experience of teaching chemical experiments.