

# 醋酸电离常数测定方法的比较

邬学清<sup>1</sup> 郭振明<sup>2</sup>

(1.集宁师范学院化学系,内蒙古 乌兰察布 012000; 2. 乌兰察布市造林站,内蒙古 乌兰察布 012000)

**摘要:**本文利用同一台仪器的三种电化学功能,选择电导法、pH法、电位滴定法三种不同电化学测定方法,测得醋酸的电离常数,根据测定结果的误差分析,结合操作程序和实验效率,总结出不同测定方法的应用范围,说明了自动电位滴定法测定醋酸电离常数具备准确度高、精密度好、效率高的特点。

**关键词:**醋酸;电离;电位;电导;滴定;常数

中图分类号:O6-3

文献标识码:A

文章编号:2095-3771(2015)02-0116-03

醋酸是一种弱酸,一定温度下它在水溶液中发生不完全电离, $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$ 当电离达到平衡时,电离常数是一个定值。

$[\text{H}^+]_{1/2}$  是  $[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-] = \frac{1}{2} C$  时氢离子浓度,  $[\text{H}^+]$  是平衡时氢离子浓度,  $C$  是醋酸起始浓度,  $\alpha$  是醋酸电离度。利用 MIA-6 型常规仪器分析工作站,采取 PH 法、电导法、电位滴定法,进行醋酸电离常数测定,根据测定结果和实验效率,分析比较三种方法的特点。

## 1、实验过程与结果

### 1.1 电导法测定醋酸的电离常数<sup>[1]</sup>

#### 1.1.1 仪器:MIA-6 型常规仪器分析工作站,

电导电极, 温度传感器, 250ml 容量瓶 5 个, 250ml 烧杯 5 个。

#### 1.1.2 试剂:0.1087mol/LHAc 标准溶液。

#### 1.1.3 实验方法

用 0.1087mol/LHAc 标准溶液,配制 0.002717 mol/L、0.005435mol/L、0.01087mol/L、0.02174mol/L、0.02717mol/L 醋酸系列标准溶液。

启动 MIA-6 型常规仪器分析工作站及 pc 机,安装电导电极、温度传感器。利用 MIA-6 型常规仪器分析工作站电导测定软件,设置电极常数 0.94, 温度系数 0.05, 斜率 0.1, 截距 0, 测定系列醋酸溶液的电导率。数据记录和处理结果见表 1:

#### 1.2 PH 法测定醋酸溶液电离常数<sup>[2]</sup>

表 1 电导法测定醋酸电离常数的实验数据记录与处理 (15 °C)

$K_a/C/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$k/\text{mscm}^{-1}$	$A_m/\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_m^\infty/\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\alpha = \frac{A_m}{A_m^\infty}$	$K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$	$\bar{K}_a$	$d_r$
$2.717 \times 10^{-3}$	7.0	$2.593 \times 10^{-3}$	$331.7 \times 10^{-4}$	0.07816	$1.789 \times 10^{-5}$	1.789	1.6%
$5.435 \times 10^{-3}$	10.0	$1.852 \times 10^{-3}$	$331.7 \times 10^{-4}$	0.05580	$1.767 \times 10^{-5}$		
$1.087 \times 10^{-2}$	14.5	$1.340 \times 10^{-3}$	$331.7 \times 10^{-4}$	0.04046	$1.834 \times 10^{-5}$		
$2.174 \times 10^{-2}$	20.3	$8.518 \times 10^{-4}$	$331.7 \times 10^{-4}$	0.02797	$1.738 \times 10^{-5}$		
$2.717 \times 10^{-2}$	23.0	$9.28 \times 10^{-4}$	$331.7 \times 10^{-4}$	0.02572	$1.870 \times 10^{-5}$		

注:醋酸浓度  $C$ , 电导率是  $k$ , 摩尔电导  $A_m$ , 极限摩尔电导  $A_m^\infty$ , 电离度  $\alpha$ , 平衡常数  $K_a$ , 平均平衡常数  $\bar{K}_a$ , 相对平均偏差  $d_r$

邬学清(1964—),女,高级实验师,研究方向:分析化学。郭振明(1964—),男,林业高级工程师,学士,研究方向:园林绿化、沙漠治理。

1.2.1 仪器:MIA-6 型常规仪器分析工作站, 磁力搅拌器, 磁子, 玻璃电极, Hg-Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 饱和 KCl 溶液电极。

1.2.2 试剂: PH4、PH6.86 标准缓冲溶液, 0.002717mol/L, 0.005435mol/L, 0.01087mol/L, 0.02174mol/L, 0.02717mol/L 醋酸系列标准溶液。

1.2.3 实验方法

安装电极: 玻璃电极为指示电极, Hg-Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 饱和 KCl 溶液电极为参比电极, 启动 MIA-6 型常规仪器分析工作站及 pc 机, 选择“PH 测量”设置测量方式“单循环”, 采样方式“平衡”, 平衡时间“1 秒”, 电位误差“0.5mV”; 用 PH4、PH6.86 标准缓冲溶液进行两点校正, 然后测量各醋酸试样。数据记录和结果处理见表 2:

表 2 PH 法测定醋酸电离常数的实验数据及结果处理 (15℃)

C/mol·L <sup>-1</sup>	PH	[H <sup>+</sup> ]	$Ka = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]}$	$\bar{K}a$	$d_r$
0.002717	3.652	$2.228 \times 10^{-4}$	$1.990 \times 10^5$	$1.885 \times 10^5$	2.7%
0.005435	3.505	$3.125 \times 10^{-4}$	$1.907 \times 10^5$		
0.01087	3.355	$4.416 \times 10^{-4}$	$1.846 \times 10^5$		
0.02174	3.204	$6.252 \times 10^{-4}$	$1.835 \times 10^5$		
0.02717	3.149	$6.993 \times 10^{-4}$	$1.846 \times 10^5$		

1.3 电位滴定法测定醋酸电离常数<sup>[3]</sup>

1.3.1 仪器: 仪器:MIA-6 型常规仪器分析工作站, 磁力搅拌器, 磁子, 玻璃电极, Hg-Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 饱和 KCl 溶液电极, 100mL 滴定池。

1.3.2 试剂: 0.10 mol/L NaOH 溶液, 0.1Hmol/L Ac 溶液试样, 2mol/L KCl

1.3.3 实验方法

准确移取 10mL HAc 试样与 100mL 滴定池, 加 2mol/L KCl 10mL, 放入磁子, 以玻璃电极为指示电极, Hg-Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 饱和 KCl 溶液电极为参比电极, 接入、润洗滴液管, 启动 MIA-6 型常规仪器分析工作站及 pc 机, 选择“平滑曲线电位滴定法”设置测量方式“单循环”, 采样方式“平衡”, 平衡时间“1 秒”, 电位误差“0.5mV”; 调入 1.2.3 俩点校正数据, 确定后, 输入样品名, 样品体积, 滴定剂 NaOH 浓度 0.10mol/L 初始添加体积 0.2mL, 间隔添加体积 0.1mL, 在不断搅拌条件下, 平行测定

5 次。根据滴定曲线确定滴定终点及半终点, 然后在滴定曲线上找半终点所对应的 PH 值, 半终点的 PH 值就是醋酸电离常数 PKa。滴定曲线见图 1, 实验数据见表 3:

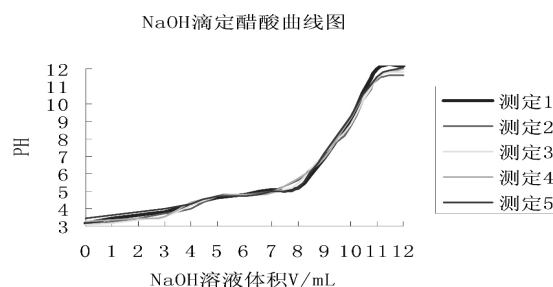


图 1

## 2、分析与讨论

### 2.1 实验仪器试剂的比较

表 3 电位滴定法测定醋酸电离醋酸实验数据及结果处理 (15℃)

HAc 体积/mL	终点 NaOH 体积/mL	半终点 NaOH 体积/mL	半终点 PH	醋酸电离 PKa	平均 PKa	相对平均偏差 d <sub>r</sub>
10.00	10.28	5.14	4.681	4.681	4.719	0.42%
9.95	10.09	5.04	4.753	4.753		
9.95	10.14	5.07	4.724	4.724		
10.00	10.34	5.17	4.739	4.739		
9.98	10.22	5.11	4.696	4.696		

仪器相同,电极不同;电导法与 PH 法试剂相同,且实验数据与试剂浓度有关,所以醋酸试剂配制一定准确,而且必须准确标定。电位滴定法所用醋酸溶液和氢氧化钠溶液等不需要准确。

### 2.2 测定效率比较

电导法测定数据是溶液的电导率,实验条件要求各浓度溶液的测定温度要相同,且必须已知该温度下,醋酸的极限摩尔电导;测定数据稳定,但数据处理繁琐、费时。PH 法测定值是相对数据,两点校正与测定必须在同一温度下;且两点校正准确程度影响测定结果的准确性;数据处理也比较复杂,耗时长,由于醋酸溶液浓度越小电离度越大,醋酸测定结果越偏高,准确度越差;电位滴定法根据滴定曲线确定滴定终点、半终点及半终点对应的 PH,测定方便,结果明显,PH 与两点校正准确程度有关,计算量小,耗时短。

### 2.3 偏差误差分析

比较表 1、表 2、表 3, 偏差  $2.7\% > 1.6\% > 0.42\%$ , 电位滴定法偏差最小,电导测定法偏差较小,PH 法偏差最大。据资料[1]醋酸电离常数  $10^{\circ}\text{C}$

$K_a=1.729\times 10^{-5}$   $20^{\circ}\text{C}$   $K_a=1.753\times 10^{-5}$  插值法得  $15^{\circ}\text{C}$   $K_a=1.741\times 10^{-5}$   $\text{PK}_a=4.759$ ;电导法测定误差  $2.7\%$ ,PH 法测定误差  $8.2\%$ , 电位滴定法测定误差  $0.85\%$ 。可见电位滴定法测定醋酸电离常数准确性度高、再现性较好。

## 3、结论

通过以上实验和分析讨论,在教学中,可根据教学目的,选择合适的测定方法。像无机化学教学中,目的让学生了解电离平衡、电离度、电离常数的概念,掌握浓度与电离度、电离常数间的相互关系,可以采取 PH 测定法;物理化学教学中目的让学生加深对电导,电导率,摩尔电导,电离度,电离常数等概念及相互关系的理解记忆,采取电导测定法。电位滴定测定法即适用仪器分析电化学教学,也适用于生物,生命科学研究,环境监测等方面。尤其在测定其它弱酸弱碱的电离常数时,电位滴定测定法更能体现它方便、快捷、准确度高、范围广的优势。

### 参考文献:

- [1]北京师范大学等编.无机化学(上)[M].北京:人民教育出版社,1981,177.
- [2]浙江大学等合编.新编大学化学实验 [M].北京:高等教育出版社,2002, 212-215.
- [3][美]D.T 索耶, w.R 海纳曼等著.仪器分析实验[M].江苏:南京大学出版,1989,70.

## The Comparative Study of the Methods to Determine the Ionization Constant of Acetic Acid

WU Xue-qing<sup>1</sup> GUO Zhen-ming<sup>2</sup>

(1. Dept. of Chemistry, Jining Normal University, Wulanchabu 012000, Inner Mongolia;

2. Wulanchabu Forestation Station, Wulanchabu 012000, Inner Mongolia)

**Abstract:** In this paper, the three different electrochemical functions—conductivity methods, PH methods and potentiometric titrations—are used on one instrument to get ionization constant of ethylic acid. Based on the error analyses of the measure results, together with operating procedures and efficiency, the precision and scope of application is summarized, to illustrate that the measuring method of automatically potentiometric titration to get the ionization constant has the following characteristics of high accuracy, good precision, and high efficiency.

**Key words:** acetic acid; ionization; electric potential; conductivity; titration; constant