



青岛科技大学
Qingdao University of Science & Technology

基础化学实验

基础化学实验中心

山东省省级实验教学示范中心





无机化学实验

乙酸离解常数的测定

——电位滴定法

一、实验目的



掌握电位滴定的基本操作和滴定终点的计算方法。



学习测定乙酸离解常数的原理和方法，巩固弱酸离解平衡的基本概念。



了解pH计的工作原理，学习使用pH计。



进一步巩固滴定操作。

二、实验原理

电位滴定法是在滴定过程中根据指示电极和参比电极的**电位差**或溶液**pH值的突跃**来确定**滴定终点**的一种方法。



✓在酸碱电位滴定过程中，随着滴定剂的不断加入，被测物与滴定剂发生反应，溶液pH不断变化，在化学计量点附近发生pH值突跃。因此，测量溶液pH的变化，就能确定终点。

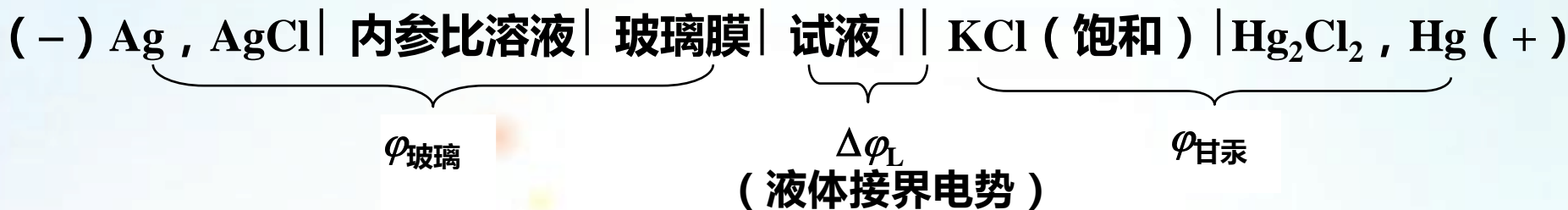
每加一次滴定剂，
可测一次pH值

pH-V 曲线

确定滴定终点

二、实验原理

1. pH的测定



玻璃电极：使用前应浸入水中进行活化，使其表面形成稳定的水化层，此时玻璃膜电位与待测溶液pH值之间才符合能斯特方程式。

$$\varphi_{\text{膜}} = K + 0.0592 \lg a_{\text{H}^+} = K - 0.0592 \text{pH}$$

$\Delta\varphi_{\text{L}}$ ：实际测定中，由于使用**盐桥**，能将其降至最小，可看作**常数**。

玻璃电极测定溶液pH的理论依据。

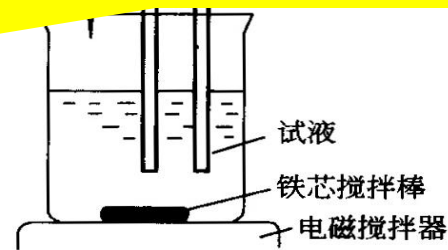


图1 电位滴定装置

二、实验原理



1. pH的测定



$\varphi_{\text{玻璃}}$

$\Delta\varphi_L$
(液体接界电势)

$\varphi_{\text{甘汞}}$

$$\text{电池电动势: } E = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi_{\text{玻璃}} + \Delta\varphi_L$$

$$\varphi_{\text{玻璃}} = \varphi_{\text{膜}} + \varphi_{\text{内参比}}$$

$$\varphi_{\text{膜}} = K + 0.0592 \lg a_{\text{H}^+} = K - 0.0592 \text{pH}$$

$$\varphi_{\text{玻璃}} = K - 0.0592 \text{pH} + \varphi_{\text{内参比}}$$

$$E = \varphi_{\text{甘汞}} - (K - 0.0592 \text{pH} + \varphi_{\text{内参比}}) + \Delta\varphi_L$$

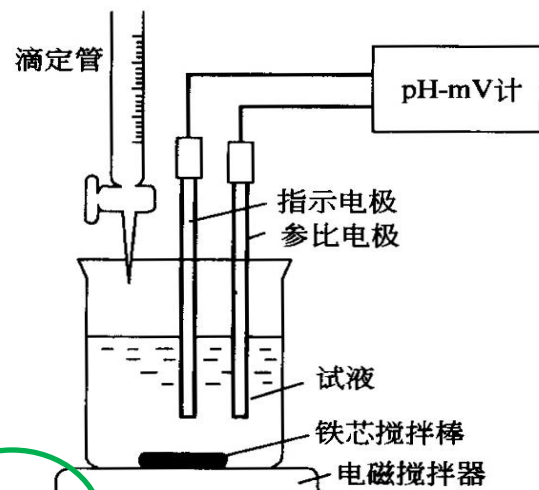


图1 电位滴定装置

$$E = K' + 0.0592 \text{pH}$$

E 与pH一一对应。

二、实验原理

2. 电位滴定终点的确定

pH-V 曲线法

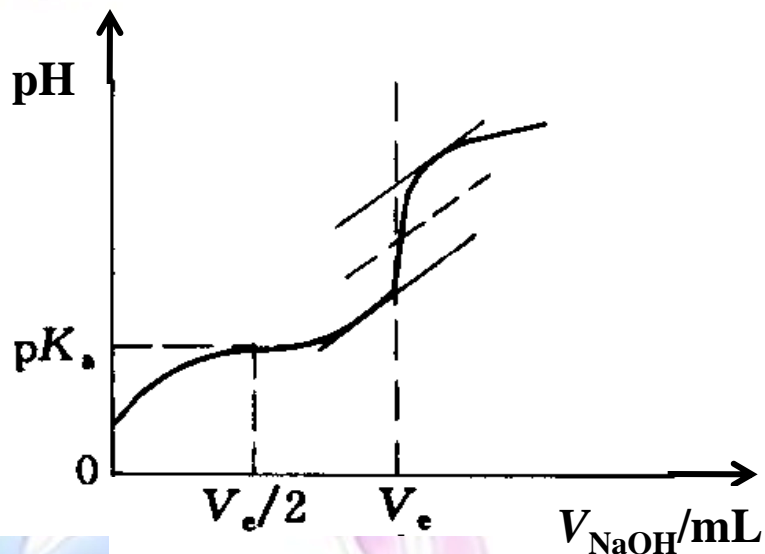


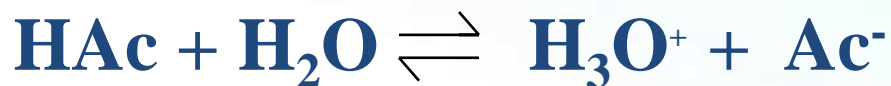
图1 NaOH滴定HAc的滴定曲线

做两条与滴定曲线相切的 45° 倾斜的直线，两斜线的等分线与曲线的交点对应的 V_{NaOH} 即为滴定终点 (V_e)。



二、实验原理

3. pK_a^θ 的求法



乙酸的离解常数：

$$K_a^\theta = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

即 HAc
被中和一半时

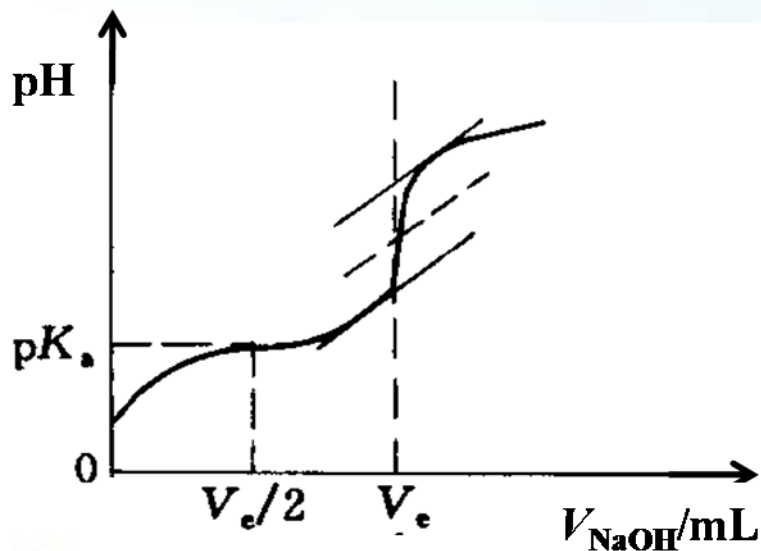


图1 NaOH滴定HAc的滴定曲线

当 $V_{\text{NaOH}} = 1/2V_e$ 时， $[\text{Ac}^-] = [\text{HAc}] \therefore \text{pH} = \text{p}K_a^\theta$

三、实验步骤

1. 滴定

以酚酞为指示剂，确定滴定终点。

准确移取醋酸试液 25.00mL 于250 mL 锥形瓶中 → 2d 酚酞 → 滴加 0.1mol L^{-1} NaOH 溶液至溶液呈微红色，0.5 min 不褪色即可。记下 $V_{\text{NaOH}(e)}$ ，为后续的电位滴定做准备。



三、实验步骤

2. 电位滴定

① 准确移取 0.1mol L^{-1} HAc试液 25.00mL 于 100mL 干燥的小烧杯中，加入 1.0mol L^{-1} KCl溶液 5.0mL 。

② 酸度计定位：用 $\text{pH} = 4.00$ 和 $\text{pH} = 9.18$ 的标准缓冲溶液将酸度计定位（具体操作详见实验室内“pH计操作规程”）。

三、实验步骤

2. 电位滴定

③ 测定

将酸度计定位后取出电极，用去离子水冲洗后，用滤纸擦干，插入 **25.00 mL** HAc溶液中，开启搅拌 2~3 min至读数恒定不变，停止搅拌 0.5 min后，记录 pH值。

滴定一定体积的 NaOH溶液，搅拌 2~3 min至读数恒定不变，停止搅拌 0.5 min后，记录pH值。依次下去，滴加 NaOH溶液、搅拌、停止、记录。直至消耗 NaOH溶液的体积为 $2V_{\text{NaOH}(e)}$ 左右。

注意：临近化学计量点时每间隔 0.10~0.20 mL读数一次。

(以 $V_{\text{NaOH}(e)}$ 为参考)

四、数据处理



1. 记录

从 0.00 mL 至 15.00 mL 每隔 5mL 测定一次，从 15.00 mL 到 $V_{\text{NaOH}(e)}$ 前 1 mL 每隔 1 mL 测定一次，在 $V_{\text{NaOH}(e)}$ 前后 1 mL 内，每隔 0.1mL 测定一次，往后可适度增大 NaOH 滴定体积，直至消耗 NaOH 溶液的体积为 $2V_{\text{NaOH}(e)}$ 左右。

表1 滴定剂 NaOH 的体积与对应溶液的 pH

$V_{\text{NaOH}} / \text{mL}$
pH

四、数据处理

2. 绘图

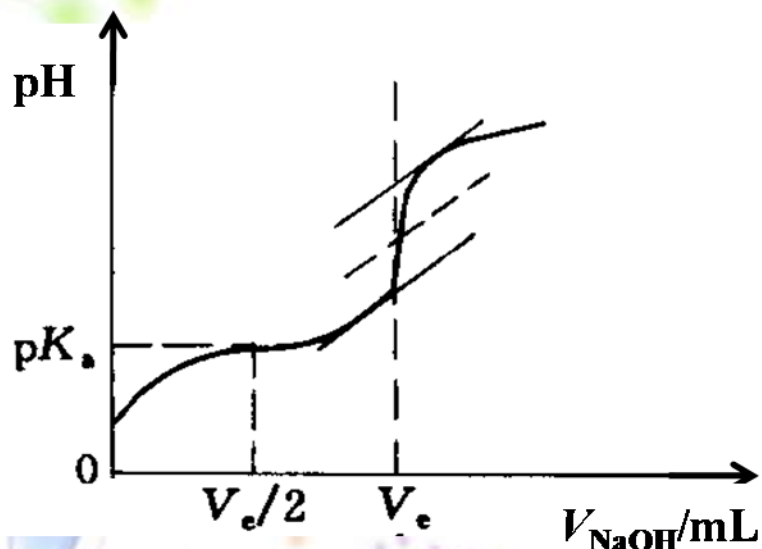


图1 NaOH滴定HAc的滴定曲线

- 坐标纸：8×8
- 坐标轴：6×6
- 方向、名称、单位、刻度
- 图在第一象限
- 描点成平滑的曲线，测量值均匀分布在曲线上下两侧。必要时舍点。
- 图形应布满整个坐标轴区域。

3. 计算

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\theta = ? \quad K_a^\theta = ?$$

(用科学计数法表示)



五、注意事项

1. 实验结束，将电极插入 3.0 mol L^{-1} KCl溶液中。
2. 小心不要打碎玻璃电极。电极不要与杯底、杯壁接触。电极洗净、擦干，方可插入试液。
3. 搅拌磁子不要倒入下水道中。
4. 滴定管尖嘴不要挂液滴，用玻璃棒引入烧杯中方可读数。
5. 注意滴定管读数，一定要读至小数点后第2位。

六、思考与讨论

用电位滴定法确定终点与指示剂法相比有何优缺点？

实验中为什么要加入 5.0 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液？



**Thanks for Your
Attention!**

