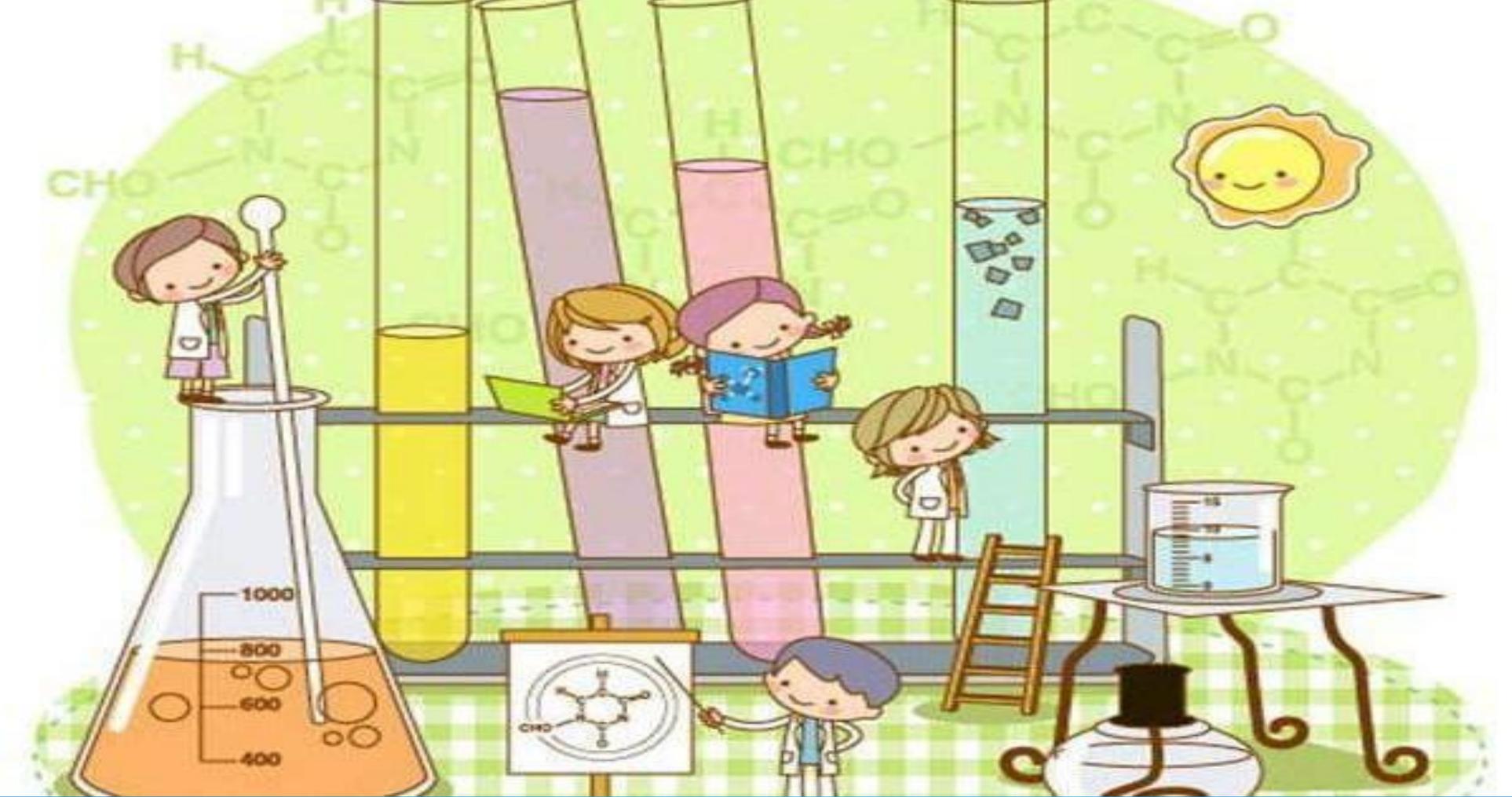




物理化学实验

基础化学实验中心

山东省实验教学示范中心



物理化学实验——

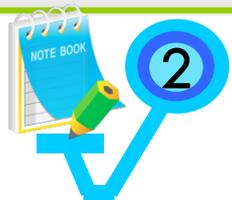
弱电解质溶液电离平衡常数的测定



一、实验目的



掌握电导率法测定弱酸标准电离平衡常数的原理和方法；



学会电导率仪的使用方法；



测定一定温度下醋酸的电离平衡常数。



二、实验原理

1. 电导、电导率和摩尔电导率



2. 计算弱电解质的解离度及解离常数





01

电导、电导率和摩尔电导率

(1) **电导** G ——电阻的倒数。

表示导体的导电能力。

$$G = \frac{1}{R}$$

单位: S (西门子) $1\text{S}=1\Omega^{-1}$

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

$$G = \frac{1}{\rho} \frac{A}{l}$$



01

电导、电导率和摩尔电导率

为了比较不同导体的导电能力，引出电导率的概念。

(2) 电导率 κ ----电阻率的倒数

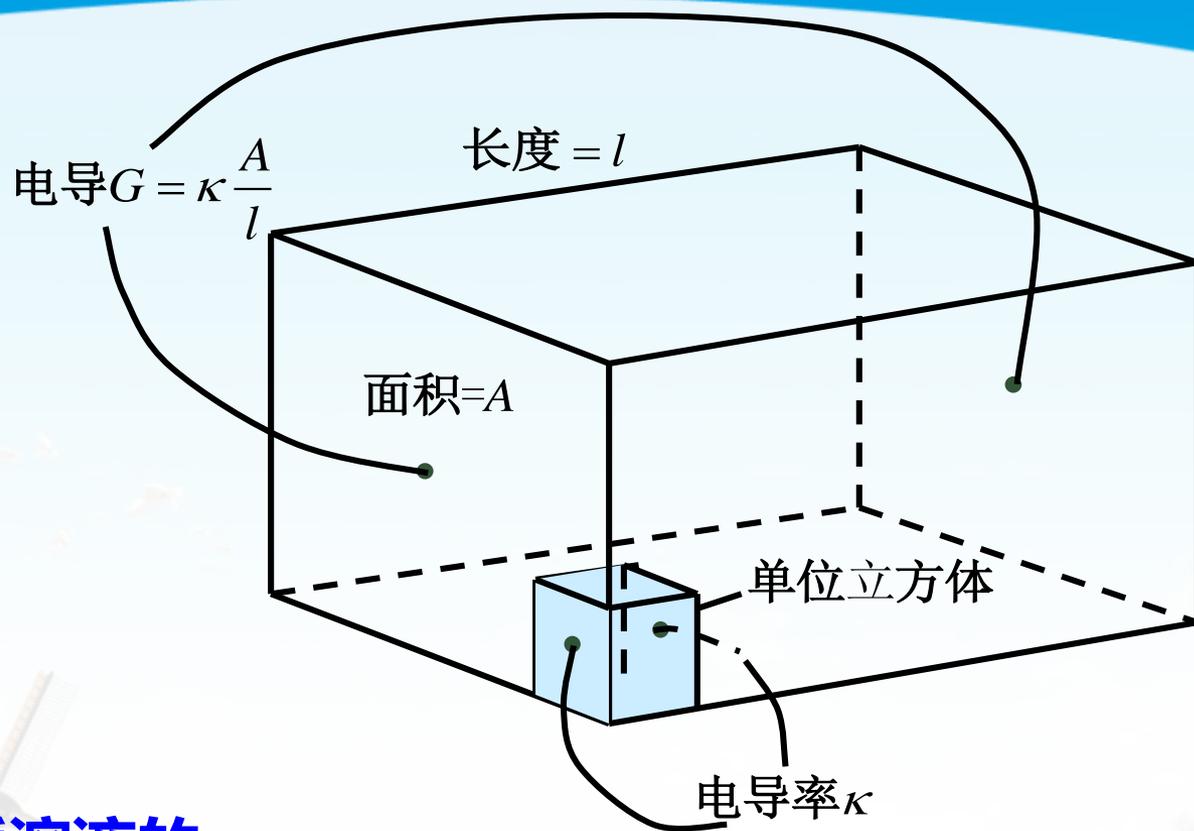
$$k = \frac{1}{\rho}$$

$$G = k \frac{A}{l} = \frac{1}{R}$$

$$k = G \frac{l}{A}$$

当导体的长度为1m、截面积为1m²时的电导就是电导率。

单位:S.m⁻¹



电解质溶液的 κ :

相距为1m , 面积为1m² 的两个平行板电极之间充满电解质溶液时的电导。与电解质的**种类**、**浓度**、**温度** 等有关。



01

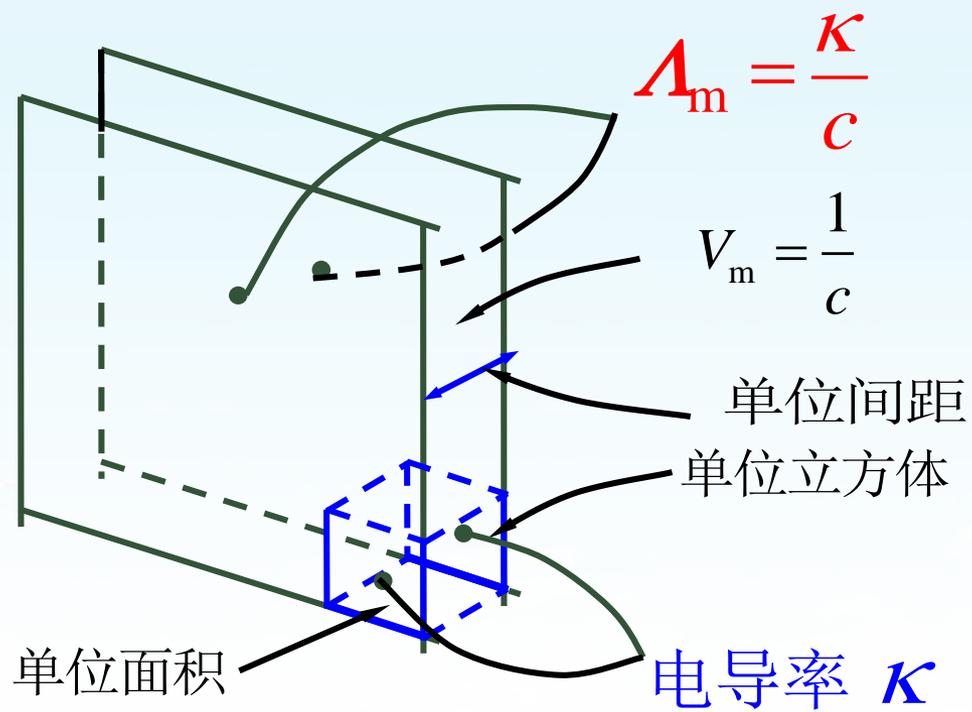
电导、电导率和摩尔电导率

(3) 摩尔电导率 Λ_m :

Λ_m : 1mol电解质溶液导电能力, 即单位浓度下的电导率。

$$\Lambda_m \stackrel{def}{=} k / c = k V_m \text{ (单位为 } S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \text{)}$$

Λ_m 含义: 相当于把含有1 mol 电解质的溶液置于极板间距为单位距离的电导池中所具有的电导。



摩尔电导率示意图



02

计算弱电解质的解离度及解离常数

弱电解质部分电离，例如醋酸：



解离前

c

0

0

解离平衡时

$c(1-\alpha)$

$c\alpha$

$c\alpha$

$$K_c^\theta = \frac{(ac/c^\theta)^2}{(1-a)c/c^\theta} = \frac{a^2}{1-a} c/c^\theta$$

$$a = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_{m,\infty}}$$

测电导可求得 κ

{ 由 κ 可求出 $\Lambda_m (= \kappa/c)$
由温度计算可得 $\Lambda_{m,\infty}$



02

计算弱电解质的解离度及解离常数

$$K_c^\ominus = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_{m,\infty}(\Lambda_{m,\infty} - \Lambda_m)} \frac{c}{c^\ominus}$$

-----奥斯特瓦尔德(Ostwald)稀释定律

变形得:

$$c\Lambda_m / c^\ominus = K_c^\ominus \Lambda_{m,\infty}^2 / \Lambda_m - K_c^\ominus \Lambda_{m,\infty}$$

以 $c\Lambda_m / c^\ominus \sim 1/\Lambda_m$ 作图, 得一直线, 斜率 $K_c^\ominus \Lambda_{m,\infty}^2$



02

计算弱电解质的解离度及解离常数

注：1、 $k_{(HAc)} = k_{(HAc \text{ 溶液})} - k_{(水)}$

2、根据无限稀释溶液离子独立运动定律， $\Lambda_{m,\infty}(\text{CH}_3\text{COOH})$
可由离子的无限稀释摩尔电导率求算，即：

$$\Lambda_{m,\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda_{m,\infty}(\text{H}^+) + \Lambda_{m,\infty}(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

任意温度 t (摄氏温度) 下：

$$\Lambda_{m,\infty}(\text{H}^+) = 349.82 \times 10^{-4} \times [1 + 0.14(t - 25)] \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{m,\infty}(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 40.9 \times 10^{-4} \times [1 + 0.02(t - 25)] \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$



三、仪器和试剂

仪器

DDS-11A电导率仪1台；恒温电导池1个；
DJS-1型镀铂黑电极1支；洗瓶1个；
超级恒温槽1台（公用）；
50 mL容量瓶4个；25 mL移液管1个。

试剂

0.01mol L^{-1} 的KCl溶液；
 0.10mol L^{-1} 的标准醋酸溶液。



电导率仪面版结构和配套电极

显示屏

电导电极

电导池



“量程” 旋钮

“常数” 旋钮

“温度” 旋钮

“校准/测量” 按钮



四、实验步骤

01

----- 配制溶液。

用 0.10 mol L^{-1} 标准醋酸溶液分别配制 0.05 mol L^{-1} 、 0.03 mol L^{-1} 、 0.02 mol L^{-1} 、 0.01 mol L^{-1} 的醋酸溶液各50 mL。

02

将超级恒温槽与恒温电导池接通，调节恒温槽水温至测定需要的温度。



四、实验步骤

03

----- 电极常数的测定。

- (1) 用去离子水淌洗电导池和电极三次（注意不要直接冲洗电极，以保护铂黑），再用 0.01 mol L^{-1} 的KCl溶液淌洗三次。往电导池中倒入适量 0.01 mol L^{-1} 的KCl溶液，插入电导电极（使电极板全部浸入溶液中），至少恒温15 min。
- (2) 根据实验温度，查书后附录表24（KCl的电导率）得该温度下 0.01 mol L^{-1} KCl溶液的电导率 k_{KCl} 。



四、实验步骤

03

----- 电极常数的测定。

- (3) 打开电导率仪电源开关，将“温度补偿”旋钮调到“25°C”，“量程选择”旋钮扳到“ 2 ms cm^{-1} ”，“校正-测量”旋钮扳到“测量”，调节“常数校正”旋钮，将显示值调节至与步骤(2)所查数据一致。然后将“校正-测量”旋钮扳到“校正”，显示屏上显示值即为该电极电极常数。此时再将“校正-测量”旋钮扳到“测量”，若测量值发生变化，继续调节“常数校正”旋钮，至少反复操作3次，至测量值基本不变，将“校正-测量”开关扳到“校正”上，记录电极常数。



四、实验步骤

04

----- 电导率的测定。

- (1) 换用 0.01 mol L^{-1} 的醋酸溶液重复步骤3中的 (1)。
- (2) 将电导率仪“温度补偿”旋钮调到“ 25°C ”，“量程选择”旋钮扳到最大测量档，“校正-测量”旋钮扳到“校正”，调节“常数校正”旋钮使显示值为所测的电极常数。
- (3) 将“校正-测量”旋钮扳到“测量”，调节“量程”旋钮，根据仪器显示数字的有效位数确定适当量程。此时，仪器所显示的数值即为该溶液的电导率。



四、实验步骤

04

----- 电导率的测定。

- (4) 将“校正-测量”旋钮扳到“校正”，倒掉电导池中的溶液。用下一个较浓的醋酸溶液，按由稀到浓的顺序，测定其它浓度 (0.02 mol L^{-1} 、 0.03 mol L^{-1} 、 0.05 mol L^{-1} 、 0.10 mol L^{-1}) 醋酸溶液及水的电导率。

05

测量结束后，把电极冲洗干净，浸泡在去离子水中。
关闭电导率仪和超级恒温槽。



五、实验直接测量数据及变化趋势

测量数据的
变化趋势：

直接测量的
物理量：

水及不同浓度醋酸溶液的电导率。

溶液电导率随醋酸浓度的增加而增大；
水的电导率最小。



谢谢观赏！