

电位滴定法测定乙醇/水混合体系中 α -萘酚与 β -萘酚的离解常数

谢云, 王玉萍, 彭盘英

(南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 南京)

[摘要] 采用电位滴定法, 在乙醇/水混合溶剂体系中($I = 0.10 \text{ mol/L}$, KCl), 测定了苯酚、 α -萘酚与 β -萘酚在不同乙醇含量($V/V_{\text{总}}$)时的离解常数. 结果表明: 在实验范围内, $\text{p}K_{\text{a}}$ 同乙醇含量的体积分数存在良好线性关系. 通过外推, 求得在实验条件下, 水溶液中苯酚、 α -萘酚与 β -萘酚的离解常数 $\text{p}K_{\text{a}}$ 分别为 9.80、9.40 和 9.76.

[关键词] 苯酚, α -萘酚, β -萘酚, 混合溶剂, 离解常数, 电位滴定法

[中图分类号] O656.34, [文献标识码] B, [文章编号] 1672-1292-(2003)04-0018-03

0 引言

α -萘酚与 β -萘酚是重要的化工原料, 广泛用于制药、染料工业及分析试剂中. 在生产废水的处理上, 需要了解两者的酸解常数的大小, 以确定分离和提纯的方法. 已经有人通过电导法、光度法、色谱法、滴定法等方法来测定有机弱酸在水中的离解常数. 但对 α -萘酚与 β -萘酚这类难溶于水的有机物在混合溶剂中离解常数的测定与研究报道很少. 在萃取分离有机弱酸时, 待分离物都是处于混合溶剂中, 其分离效果往往取决于它们在混合溶剂中离解常数的相对大小, 这时的离解常数与它们在纯水中的离解常数有较大的区别. 电位滴定法^[1]在测定弱酸的离解常数时, 具有仪器简单、操作方便、结果准确的特点. 本文采用电位滴定法测定了苯酚、 α -萘酚与 β -萘酚在不同乙醇含量的乙醇/水混合溶剂中^[2]的离解常数, 并通过外推法, 求出 α -萘酚与 β -萘酚在纯水中的离解常数.

1 理论部分

苯酚、 α -萘酚和 β -萘酚都是一元弱酸, 故存在以下电离平衡(为简化, 式中离子不标电荷), K_{a} 为离解平衡常数:



根据电位滴定法测定一元弱酸电离常数的原理, 由任何一个滴定数据都可算出 K_{a} 值, 对于整个滴定过程可得一系列 K_{a} 值, 但这些 K_{a} 值所含的误差大小不等. 为减小误差, 增强实验结果的可靠性, 本文采用“加质子形成函数法”^[2]计算 $\text{p}K_{\text{a}}$.

定义加质子形成函数 n_{H} 为:

$$n_{\text{H}} = \frac{C_{\text{HA}} - [\text{B}] - [\text{H}] - [\text{OH}]}{C_{\text{HA}}} \quad (1)$$

式中, C_{HA} 是某滴定点时被滴定酸的总浓度(包括已被中和与未被中和的), 因在滴定前 $V_0 \text{ mL}$ 溶液中加

收稿日期: 2003-07-26

作者简介: 谢云, 女, 1979-, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 主要从事“三废”治理及资源化的学习和研究.

通讯联系人: 王玉萍, 女, 1963-, 南京师范大学化学与环境科学学院副教授, 主要从事环境监测、工业“三废”处理及资源化实用技术的研究.

入 V mL 碱, 溶液被稀释, HA 的浓度由 C_{HA}^0 变成 C_{HA} , $C_{\text{HA}} = \frac{C_{\text{HA}}^0 V_0}{V_0 + V}$; $[B]$ 为该滴定点时碱的浓度, $[B] = \frac{N_{\text{NaOH}} V}{V_0 + V}$; $[H]$ 由酸度计读数得到; $[OH]$ 由 $[H]$ 用水的离子积计算得到.

pK_a 可由某滴定点的 n_H 和 pH 值得得: $pK_a = -\lg[H] + \lg \frac{n_H}{1 - n_H}$.

可得: $pH = \lg \frac{1 - n_H}{n_H} + pK_a$.

可见 pH 与 $\lg \frac{1 - n_H}{n_H}$ 呈线性关系, 对于一系列滴定点用 pH 对 $\lg \frac{1 - n_H}{n_H}$ 作图, 即得斜率为 1 的直线, 此直线在 y 轴上的截距就是 pK_a .

据此, 以 NaOH 溶液滴定不同乙醇含量的有机弱酸溶液, 得到一系列 K_a 值, 然后外推至乙醇含量为零即纯水中, 求得有机弱酸在水溶液中的离解常数.

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器: ZD-B 自动电位滴定仪(上海天达仪器有限公司); 自制恒温滴定杯, 内放磁子搅拌; pH 玻璃电极; 饱和甘汞电极; 温度计.

试剂: 乙醇(95%); 苯酚, α -萘酚, β -萘酚, KCl, NaOH, 邻苯二甲酸氢钾, 均为分析纯.

2.2 溶液的配制

2.2.1 苯酚溶液的配制

配制一系列浓度为 0.05 mol/L 左右的苯酚乙醇/水溶液 50 mL 溶液, 使乙醇含量($V/V_{\text{总}}$)分别为 30%, 40%, 50%, 60% 和 70%, 用 KCl 维持离子强度 $I = 0.10$.

2.2.2 α -萘酚(β -萘酚)溶液的配制

配制一系列浓度为 0.01 mol/L 左右的 α -萘酚(β -萘酚)乙醇/水溶液 50 mL, 使乙醇含量($V/V_{\text{总}}$)分别为 50%, 55%, 60%, 65% 和 70%, 用 KCl 维持离子强度 $I = 0.10$.

2.2.3 NaOH 溶液的配制

配制浓度约为 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液. 为使滴定过程中不会因加入 NaOH 溶液改变反应体系中乙醇的体积比, 每一体积比下的 NaOH 标准溶液采用相应的乙醇/水溶液配制. NaOH 溶液浓度用邻苯二甲酸氢钾标定.

2.3 实验方法

在恒温滴定杯中加入被测的酚溶液 30 mL, 连接好 pH 玻璃电极与参比电极, 调节电磁搅拌速度, 用标准 NaOH 溶液滴定, 由自动电位滴定仪显示滴定过程 pH 值的变化.

3 结果与讨论

3.1 苯酚离解常数测定

以苯酚为对象, 研究其在乙醇含量($V/V_{\text{总}}$)为 30%, 40%, 50%, 60% 和 70% 的乙醇/水混合溶剂体系中的滴定数据. 以乙醇含量为 40% 的苯酚乙醇/水溶液为例: 以该体系滴定过程中的 pH 对 $\lg \frac{1 - n_H}{n_H}$ 作图, 结果见图 1, 可知苯酚在 40% 的乙醇/水溶液中的 pK_a 为 10.78.

将各体积比下得到的 pK_a 与体系中乙醇体积含量作图, 结果见图2. 从图2可知, 在乙醇体积含量为

30% ~ 70% ($V/V_{\text{总}}$) 范围内, 苯酚的 pK_a 随着乙醇含量的增大线性增大, 其变化规律为: $pK_a = 9.80 + 0.024(V/V_{\text{总}})$. 这与许多难溶有机物解离常数与水-有机溶剂混合体系中有有机溶剂含量关系是相似的^[3]. 将其外推至乙醇含量为零, 可得苯酚在实验温度 ($26 \pm 0.2^\circ\text{C}$) 下、离子强度为 0.10 水中的 pK_a 为 9.80. 与文献^[4] 值 (25°C 时苯酚在纯水中的 pK_a 为 9.95) 相近, 可见用该方法测定此类化合物的 pK_a 是可行的.

3.2 α -萘酚与 β -萘酚解离常数的测定

分别称取 0.1 g 左右的 α -萘酚与 β -萘酚溶于乙醇含量 ($V/V_{\text{总}}$) 为 50%, 55%, 60%, 65% 和 70% 的乙醇/水混合溶剂体系, 用 2.3 的方法各得一组滴定数据, 根据式(3) 分别用 pH 对 $\lg \frac{1-n_H}{n_H}$ 作图, 可得该条件下的 pK_a . 再将各体积下的 pK_a 对乙醇含量作图, 结果如图 3 所示. 由此可见在乙醇含量为 50% ~ 70% 的范围内 α -萘酚与 β -萘酚的 pK_a 和乙醇含量的关系分别为 $pK_a = 9.4 + 0.022(V/V_{\text{总}})$ 与 $pK_a = 9.67 + 0.019(V/V_{\text{总}})$. 随着乙醇含量的增大, α -萘酚与 β -萘酚的 pK_a 都增大, 且在乙醇浓度增高到一定程度时两者 pK_a 趋于一致.

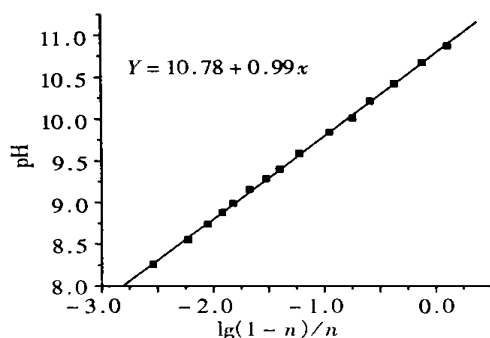


图1 40%的苯酚乙醇/水溶液 $\text{pH} - \lg \frac{1-n_H}{n_H}$ 曲线

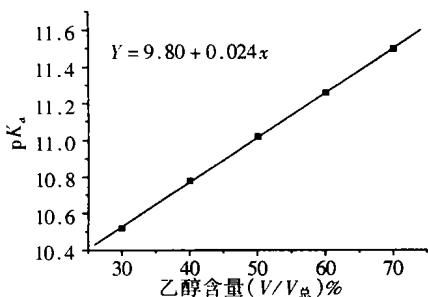


图2 苯酚 pK_a ~ 乙醇含量 ($V/V_{\text{总}}$) % 曲线

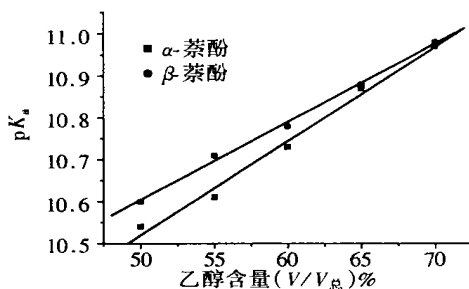


图3 α -萘酚与 β -萘酚的 pK_a ~ 乙醇含量 ($V/V_{\text{总}}$) % 曲线

外推至乙醇含量为零时, 可得在 $I = 0.10$, 实验温度为 $28 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 时, α -萘酚的 pK_a 为 9.40, β -萘酚的 pK_a 为 9.67, 可见 α -萘酚的酸性比 β -萘酚强. 用 Hyperchem 软件计算得 α -萘酚与 β -萘酚气态分子总偶极矩分别为 1.501 与 0.841, 它们的 O-H 键键长分别为 0.972 与 0.942, 这些数据可以定性地说明 α -萘酚的酸性比 β -萘酚强, 这与实验结果是一致的.

4 结论

(1) 本文采用电位滴定法, 在乙醇/水混合溶剂体系中, 测定了苯酚在不同乙醇含量时的解离常数. 苯酚的 pK_a 与乙醇含量 ($V/V_{\text{总}}$) 在 30% ~ 70% 范围内成线性关系: $pK_a = 9.80 + 0.024(V/V_{\text{总}})$. 将其外推至乙醇含量为零, 可得苯酚在 $26 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 离子强度为 0.10 的水溶液中的 pK_a 为 9.80.

(2) 采用相同方法分别测定在乙醇/水混合溶剂体系中, 不同乙醇含量时 α -萘酚与 β -萘酚的解离常数. 在乙醇含量 ($V/V_{\text{总}}$) 为 50% ~ 70% 的范围内, α -萘酚与 β -萘酚的 pK_a 和乙醇含量成线性关系, 分别为: $pK_a = 9.4 + 0.022(V/V_{\text{总}})$ 与 $pK_a = 9.67 + 0.019(V/V_{\text{总}})$. 通过外推, 求得它们在温度为 $28 \pm 0.2^\circ\text{C}$, 离子强度为 0.10 的水溶液中的解离常数 pK_a 分别为 9.40 和 9.67.

(下转第 58 页)

一种克服 SOI MOSFET 器件自加热效应的方法

Parke S A¹, Cole Bryan^{1,2}

(1. 美国爱达荷州 BOISE 州立大学电气与计算机系, 83725, 爱达荷州)

(2. 美国 Micron 公司, 83707, 爱达荷州)

[摘要] MOS 器件的自加热效应将影响器件的性能. 漏极电流将减小, 长时间的可靠性也会受到影响. 在 SOI 器件中, 自加热甚至比埋栅式氧化物引起的问题更严重. 本文通过在 SOI 和基片之间增加一条具有高导热和低导电的路径, 减小了自加热的负面效应.

[关键词] SOI 硅-绝缘体, MOSFET 器件, 自加热效应

[责任编辑: 严海琳]

(上接第 20 页)

[参考文献]

- [1] 葛欣. 两点电位滴定测定乙醇/水混合溶剂中丙酸的电离常数[J]. 当代化工, 2001, 30(3): 181~182.
- [2] 于群, 薛卫星, 温萍, 等. 1,3-二苯基-4-丁酰基-5-吡唑酮离解常数的测定[J]. 北京轻工业学院学报, 2000, 18(1): 17~21.
- [3] 马东兰, 石中一, 小田岛次胜. 难溶有机物在水中离解常数及其分配系数的测定[J]. 化学通报, 1993, (12): 52~54.
- [4] 刘珍. 化验员读本—化学分析上册[M]. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 1998. 443.

The Determination of the Dissociation Constants of α -Naphthol and β -Naphthol in Ethanol/ Water Mixed Solvent by Potentiometric Titration

Xie Yun, Wang YuPing, Peng Panyang

(College of chemistry and environmental science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, PRC)

Abstract: The dissociation constants of phenol, α -naphthol and β -naphthol in water-ethanol mixed solvent ($I = 0.10 \text{ mol/L}$, KCl) were determined by potentiometric titration. The results showed that the pK_a was a good linear function of the volume fraction of ethanol in the concentration range studied. The dissociation constants of phenol, α -naphthol and β -naphthol in water were determined by extrapolation to be 9.80, 9.40 and 9.67 under the conditions of this experiment.

Key words: phenol, α -naphthol, β -naphthol, mixed solvent, dissociation constants, potentiometric titration

[责任编辑: 严海琳]