

物理化学拓展实验: 电导率测定氯化银解离平衡反应热力学常数

薛明怡 151250177 化学化工学院

2019 年 6 月 5 日

1 实验目的

1. 掌握电导法测定电解质溶液的摩尔电导.
2. 了解电导率的应用.

2 实验原理

2.1 电导率

电导率是电阻率 (ρ) 的倒数, 是衡量物质导电能力的基本性质, 通常用希腊字母 σ 表示.

$$\begin{aligned}\rho &= R \frac{A}{l} \\ \kappa &= \frac{1}{\rho} = G \frac{l}{A}\end{aligned}\tag{1}$$

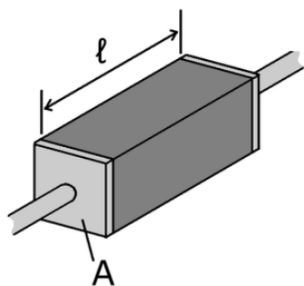


图 1: 电阻率和电导率的定义

其中, R 是均匀样品的电阻, l 是样品的长度, A 是样品截面面积. 电阻率的单位是 $\Omega \cdot m$, 电导率的单位是 S/m .

更一般的标量定义方式是,

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{E}{J} \\ \kappa &= \frac{1}{\rho} = \frac{J}{E}\end{aligned}\tag{2}$$

其中, E 是电场强度, J 是电流密度. 例如, 橡胶是一种具有高电阻率低电导率的材料, 因为将橡胶放置在强电场中几乎不产生电流. 相反, 铜是一种具有低电阻率高电导率的材料, 因为即使一个小的电场也能产生大的电流通过.

上述定义很自然的可以导出电阻率和电导率的张量定义, 张量定义是一种完全广义的定义方式, 但由于定义最为复杂因此只在各向异性情景中被使用. 如果材料不是各向异性的, 用上述两种简单的表达式即可. 如石墨在微观上由一层层的石墨烯构成, 电流可以轻易的在每一层上通过, 但是无法轻易的从一层流到与它相邻的另一层. 在后面的情景下, 电流的流向不完全与电场方向一致, 从而需要使用电导率的张量定义.

$$\mathbf{J} = \kappa \mathbf{E}$$

$$\begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \kappa_{xx} & \kappa_{xy} & \kappa_{xz} \\ \kappa_{yx} & \kappa_{yy} & \kappa_{yz} \\ \kappa_{zx} & \kappa_{zy} & \kappa_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3)$$

2.2 摩尔电导率

摩尔电导率 Λ_m 是指把含有 1mol 电解质的溶液置于相距为单位距离的电导池的两个平行电极之间, 这时所具有的电导. 由于对不同的电解质均取 1mol 但所取溶液的体积 V_m 将随浓度而改变. 设 c 是电解质溶液的浓度 (单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), 则含 1mol 电解质的溶液的体积 V_m 应等于 $\frac{1}{c}$, 根据电导率 κ 的定义, 摩尔电导率 Λ_m ,

$$\Lambda_m = \kappa V_m = \frac{\kappa}{c} \quad (4)$$

2.3 氯化银的溶解平衡与溶度积

AgCl 为难溶盐, 在水中溶解度小导致浓度无法用普通的滴定法测定, 但可以用电导法求得. 首先先制备饱和 AgCl 溶液, 测量溶液的电导率 $\kappa(\text{solution})$,

$$\kappa(\text{AgCl}) = \kappa(\text{solution}) - \kappa(\text{H}_2\text{O}) \quad (5)$$

摩尔电导率的计算公式为,

$$\Lambda_m(\text{AgCl}) = \frac{\kappa(\text{AgCl})}{c(\text{AgCl})} \quad (6)$$

由于难溶盐的溶解度很小, 溶液极稀, 所以可以认为 $\Lambda_m \approx \Lambda_m^\infty$, 而 Λ_m^∞ 的值可以由离子无限稀释摩尔电导率相加而得,

$$\Lambda_m^\infty(\text{AgCl}) = \Lambda_m^\infty(\text{Ag}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) \quad (7)$$

由式 (6) 可以求得饱和 AgCl 溶液的浓度,

$$\begin{aligned} c(\text{AgCl}) &= \frac{\kappa(\text{AgCl})}{\Lambda_m(\text{AgCl})} \\ &= \frac{\kappa(\text{AgCl})}{\Lambda_m^\infty(\text{AgCl})} \\ &= \frac{\kappa(\text{AgCl})}{\Lambda_m^\infty(\text{Ag}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)} \end{aligned} \quad (8)$$

最后根据下式可以得到 $AgCl$ 的溶度积.

$$\begin{aligned}K_{sp} &= a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} \\&= \gamma_{\pm}^2 \cdot \frac{c_{Ag^+} c_{Cl^-}}{C^{\theta 2}} \\&\approx \frac{c_{Ag^+} c_{Cl^-}}{c_{\theta}^2} \\&= \left(\frac{c_{AgCl}}{c_{\theta}} \right)^2\end{aligned}\quad (9)$$

2.4 解离平衡热力学常数

氯化银解离平衡反应如下,



假定在温度变化范围不大的情况下, 标准摩尔解离焓可以视为常数, 因此 $\ln K_{sp}$ 与 $\frac{1}{T}$ 成一次函数关系, 并可求得在 $298.15K$ 时解离平衡的标准摩尔吉布斯自由能.

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^{\theta} &= -RT \ln K_{sp} \\&= \Delta_r H_m^{\theta} + T \Delta_r S_m^{\theta} \\ \ln K_{sp} &= -\frac{\Delta_r H_m^{\theta}}{RT} - \frac{\Delta_r S_m^{\theta}}{R}\end{aligned}\quad (11)$$

3 仪器与药品

1. 仪器: 电导率仪, 恒温槽, 吸滤瓶, 50mL 烧杯
2. 药品: 0.1mol/L $AgNO_3$ 溶液, 0.1mol/L KCl 溶液, 电导水

4 实验步骤

4.1 $AgCl$ 的制备

- 取 10mL 0.1mol/L $AgNO_3$ 溶液于烧杯中, 向其中加入 10mL 0.1mol/L KCl 溶液 (边加边搅拌).
- 用吸滤瓶过滤溶液, 滴加电导水抽滤 3 次.
- 称量制得的白色固体, 并将其保存在棕色试剂瓶中或立即使用.

4.2 测定饱和 $AgCl$ 溶液电导率

- 校正电导率仪.
- 取少量新制的 $AgCl$ 固体溶解在 50mL 烧杯中, 加入 20mL 电导水, 搅拌, 在 $25^{\circ}C$ 恒温槽中静置约 15min, 达到溶解平衡.
- 测定该温度下饱和 $AgCl$ 溶液和电导水的电导率.
- 重复上述步骤, 继续测定 $30^{\circ}C$, $35^{\circ}C$, $40^{\circ}C$ 下饱和 $AgCl$ 溶液和电导水的电导率, 获得升温曲线.

- 测定 40°C , 35°C , 30°C , 25°C 下饱和 AgCl 溶液和电导水的电导率, 获得降温曲线; 降温实验中将静置时间设置为 10min.
- 对比上述曲线的
- 用电导法测量的 AgCl 溶度积可与电动势测定实验中的值进行对比.

5 数据处理

6 原始数据记录

表 1: 电导率测定实验数据—升温

温度/ $^{\circ}\text{C}$	饱和 AgCl 溶液电导率 $\kappa/S \cdot \text{m}^{-1}$	电导水电导率 $\kappa_0/S \cdot \text{m}^{-1}$
25		
30		
35		
40		

表 2: 电导率测定实验数据—降温

温度/ $^{\circ}\text{C}$	饱和 AgCl 溶液电导率 $\kappa/S \cdot \text{m}^{-1}$	电导水电导率 $\kappa_0/S \cdot \text{m}^{-1}$
40		
35		
30		
25		