

# 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 5 月 2 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 ( $\rho$ ) 的倒数, 是衡量物质导电能力的基本性质, 通常用希腊字母  $\sigma$  表示.

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

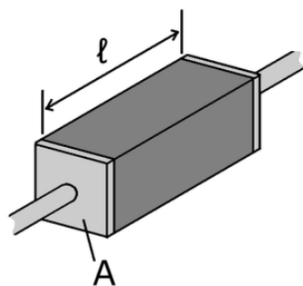


图 1: 电阻率和电导率的定义

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  $\Lambda_m$  是指把含有  $1\text{mol}$  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  $1\text{mol}$  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  $1\text{mol}$  电解质的溶液的体积  $V_m$  应等于  $\frac{1}{c}$ , 根据电导率  $\kappa$  的定义, 摩尔电导率  $\Lambda_m$ ,

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

## 2.3 氯化银的溶解平衡与溶度积

$\text{AgCl}$  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  $\text{AgCl}$  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  $\Lambda_m^\infty$  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  $\text{AgCl}$  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.

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

## 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, 标准摩尔焓和标准摩尔熵可以视为常数, 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.

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

## 3 仪器与药品

1. 仪器: 电导率仪, 恒温槽, 吸滤瓶,  $5mL$  烧杯
2. 药品:  $0.1mol/L AgNO_3$  溶液,  $0.1mol/L HCl$  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  $10mL 0.1mol/L HCl$  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

- 取少量新制的  $AgCl$  固体溶解在  $10mL$  烧杯中, 加入  $5mL$  电导水, 搅拌, 在  $25^{\circ}C$  恒温槽中静置约  $30min$ , 达到溶解平衡.
- 测定该温度下溶液的电导率.
- 重复上述步骤, 继续测定  $30^{\circ}C$ ,  $35^{\circ}C$ ,  $40^{\circ}C$ ,  $50^{\circ}C$  下饱和  $AgCl$  的电导率.
- 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: 饱和  $AgCl$  溶液电导率测定实验数据

温度/ $^{\circ}C$	电导率 $\kappa/S \cdot m^{-1}$
25	
30	
35	
40	
50	