

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 14 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.

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

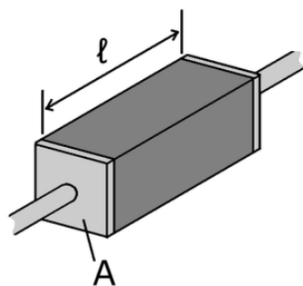


图 1: 电阻率和电导率的定义

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.

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

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, 标准摩尔解离焓和标准摩尔解离熵可以视为常数, 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, 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

- 称取 0.075g 左右 KCl 固体溶解在 20mL 蒸馏水中, 配制成约 0.1mol/L 的 KCl 溶液; 向上述溶液中加入 10mL 0.1mol/L $AgNO_3$ 溶液于烧杯中.
- 用吸滤瓶过滤溶液, 滴加电导水抽滤 3 次.

4.2 测定饱和 $AgCl$ 溶液电导率

- 校正电导率仪.
- 取少量新制的 $AgCl$ 固体溶解在试管中, 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 $40^{\circ}C$, $35^{\circ}C$, $30^{\circ}C$, $25^{\circ}C$ 下饱和 $AgCl$ 溶液和电导水的电导率, 获得降温曲线; 降温实验中可以将静置时间设置为 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

5.1 电导水电导率的温度曲线

表 3 直线拟合结果如下,

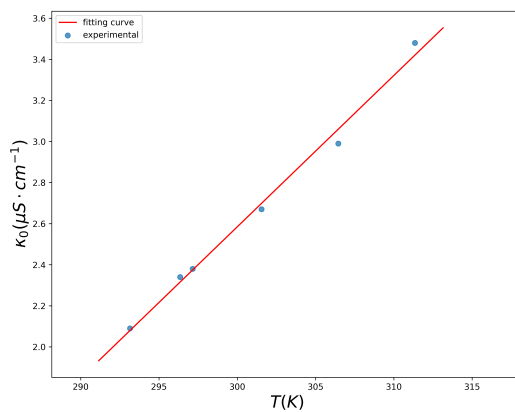


图 2: 电导水电导率-温度曲线

$$\begin{aligned}\kappa_0 &= 7.3690 \times 10^{-2}T - 19.5223 \\ R^2 &= 0.9923\end{aligned}\tag{12}$$

5.2 饱和 AgCl 溶液电导率的温度曲线

表 1: 实验数据处理表

温度/K	$\kappa_{sol, AgCl} / \mu S \cdot cm^{-1}$	κ_0 计算值/ $\mu S \cdot cm^{-1}$	$\kappa_{AgCl} / \mu S \cdot cm^{-1}$	K_{sp} 计算值
309.95	4.29	3.32	0.97	4.94×10^{-7}
308.15	4.22	3.18	1.03	5.60×10^{-7}
308.05	4.25	3.18	1.07	6.01×10^{-7}
306.35	4.15	3.05	1.10	6.30×10^{-7}
306.25	4.12	3.04	1.07	6.04×10^{-7}
304.65	4.03	2.93	1.10	6.36×10^{-7}
302.65	3.90	2.78	1.12	6.56×10^{-7}
300.95	3.75	2.65	1.10	6.28×10^{-7}
299.05	3.61	2.51	1.10	6.28×10^{-7}
298.55	3.59	2.48	1.11	6.47×10^{-7}
296.65	3.45	2.34	1.11	6.47×10^{-7}
295.15	3.32	2.23	1.09	6.25×10^{-7}
294.95	3.30	2.21	1.09	6.19×10^{-7}
294.05	3.23	2.15	1.08	6.14×10^{-7}
293.05	3.17	2.07	1.10	6.30×10^{-7}

$$\begin{aligned}
\ln K_{sp} &= \ln\left(\frac{c_{AgCl}}{c^\theta}\right)^2 \\
&= 2 \ln\left(\frac{\kappa_{AgCl}}{\Lambda_m^\infty(Ag^+) + \Lambda_m^\infty(Cl^-)} / c^\theta\right) \\
&= -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R} \\
\ln\left(\frac{c_{AgCl}}{c^\theta}\right) &= -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{2RT} + \frac{\Delta_r S_m^\theta}{2R} \\
&= \frac{k}{T} + b
\end{aligned} \tag{13}$$

$$\Delta_r H_m^\theta = -2kR$$

$$\Delta_r S_m^\theta = 2bR$$

$$\Lambda_m^\infty(Ag^+) = 61.92 \times 10^{-4} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda_m^\infty(Cl^-) = 76.34 \times 10^{-4} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

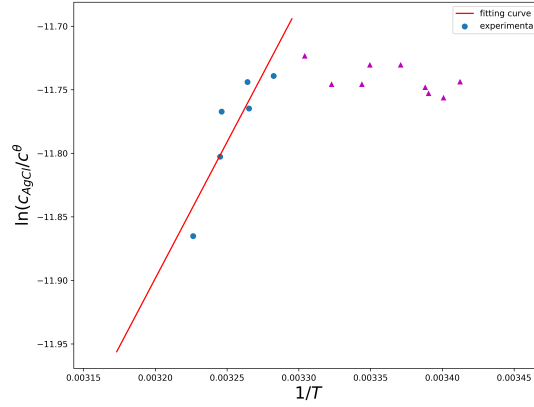


图 3: $\ln(c_{AgCl}/c^\theta) - \frac{1}{T}$ 高温区 (32-40°C) 曲线

$$\begin{aligned}
\ln(c_{AgCl}/c^\theta) &= 2.1455 \times 10^3 \times \frac{1}{T} - 18.7641 \\
R^2 &= 0.8028 \\
\Delta_r H_m^\theta &= -2kR \\
&= -2 \times 2.1455 \times 10^3 \times 8.314 \\
&= -35.68 kJ \cdot mol^{-1} \\
\Delta_r S_m^\theta &= 2bR \\
&= 2 \times (-18.7641) \times 8.314 \\
&= -312.0 J \cdot mol^{-1}
\end{aligned} \tag{14}$$

数据分析见第 6 部分.

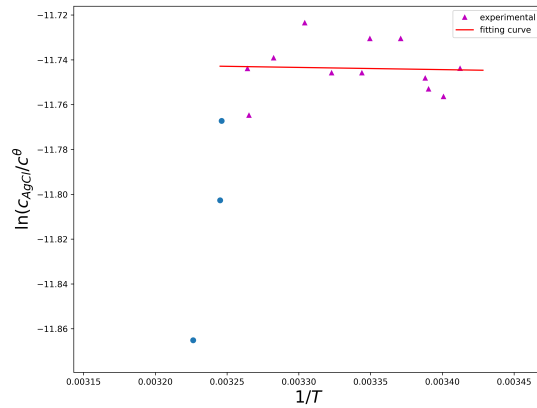


图 4: $\ln(c_{AgCl}/c^\theta) - \frac{1}{T}$ 低温区 (20-30°C) 曲线

$$\ln(c_{AgCl}/c^\theta) = -9.7942 \times \frac{1}{T} - 11.7111 \quad (15)$$

$$R^2 = 0.0020$$

低温区实验数据线性较差, 因此不使用低温区数据进行沉淀解离平衡热力学常数的计算. 线性差的原因见第 6 部分.

6 讨论与分析

1. 在制备 $AgCl$ 的过程中, 新制的氯化银是白色的, 抽滤润洗多次后氯化银表面发灰, 表层的银离子很有可能已经被氧化.
2. 电导水电导率与溶液温度的关系线性较好, $R^2 = 0.9923$, 因此在 $20^\circ C - 40^\circ C$ 温度范围内, 电导水的电导率用 $\kappa_0 = 7.3690 \times 10^{-2}T - 19.5223$ 计算得到.
3. 根据 κ_{AgCl} 可以求出各温度下 $AgCl$ 的溶度积 K_{sp} , 本实验计算得到的溶度积在 10^{-7} 数量级, 而查表得到的 298K 时 $AgCl$ 的溶度积为 1.56×10^{-10} , 相差 3 个数量级. 由于电导率仪的示数为 $0.01\mu S \cdot cm^{-1}$, 因此精度为 $0.1\mu S \cdot cm^{-1} = 10^{-5} S \cdot m^{-1}$, $K_{sp} = (c_{AgCl}/C^\theta)^2 = (10^{-5}/10^{-4}/10^3)^2 = 10^{-8}$, 因此理论上用 FE30 电导率仪只能测量溶度积大于 10^{-8} 数量级的难溶物, 为了测量 $AgCl$ 的溶度积需要用精度更高的电导率仪.
4. 在高温区 ($32^\circ C - 40^\circ C$) 测得氯化银沉淀溶解平衡的标准摩尔焓变为 $\Delta_r H_m^\theta = -35.68 kJ \cdot mol^{-1}$, 标准摩尔熵变为 $\Delta_r S_m^\theta = -312.0 J \cdot mol^{-1}$; 表观表现为随着温度的升高 $AgCl$ 的溶解度变小, 沉淀解离平衡是熵减反应, 与直觉不符.
考虑到离子水解, 我们需要进一步测定 Ag^+ 水解度与温度的关系曲线, 如果随着温度的升高银离子水解程度增大, 则可能解释本实验中高温区的数据, 否则说明离子浓度小于仪器精度造成了系统误差.
5. 在低温区 ($20^\circ C - 30^\circ C$) 溶解度几乎不随温度发生变化, 我认为很有可能是由于温度低平衡时间短, 氯化银溶解后不及扩散到整个体系中形成均匀溶液造成的; 可以将体系中加入机械搅加快离子扩散平衡.

6. 总体而言, 使用精度更高的电导率仪, 电导法能够定性的给出单一温度点 AgCl 的溶度积; 但由于 Ag 是高周期元素, Ag^+ 存在氧化/水解等耦合反应, 因此 AgCl 的溶解平衡反应十分复杂; 此外实验过程中发现电导水在开放的体系中很容易溶解空气中的二氧化碳等杂质, 造成电导率的变化, 不太适合用于需要变温和长时间测量的实验; 实验原理中对“沉淀溶解平衡标准摩尔焓变在一定温度范围内是常数”和“离子的无限摩尔电导率在一定温度范围内变化不大”的假设也比较粗糙.
7. 本次实验从最终结果上看不是很成功, 最大的意义在于探索了电导法测定难溶物溶解度的适用范围:
- 避免离子氧化和水解带来的误差, 最好选用氧化能力较弱的一价阳离子的难溶盐;
 - 考虑到 FE30 电导率仪的精度, 最好选用溶度积大于 10^{-8} 的难溶盐;
 - 在体系中引入机械搅拌加快离子扩散过程;
 - 可以使用离心机分离沉淀, 避免对溶液电导产生影响;
 - 由于电导水在敞开体系中电导率变化很大, 因此本次实验如需长时间测定需要引入氮氛.

原始数据记录

表 2: 电导率测定实验数据—升温

恒温槽温度/ $^{\circ}\text{C}$	电导率仪测量温度/ $^{\circ}\text{C}$	饱和 AgCl 溶液电导率 $\kappa/\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	电导水电导率 $\kappa_0/\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
25	23.9	2.22	1.59
30	28.8	2.05	1.87
35	33.5	2.44	2.17
38	36.5	3.33	2.78
40	38.7	3.66	3.27

表 3: 电导率测定实验数据—降温

恒温槽温度/ $^{\circ}\text{C}$	电导率仪测量温度/ $^{\circ}\text{C}$	饱和 AgCl 溶液电导率 $\kappa/\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
38	36.8	4.29
36	35.0	4.22
36	34.9	4.25
34	33.2	4.15
34	33.1	4.12
32	31.5	4.03
30	29.5	3.90
28	27.8	3.75
26	25.9	3.61
26	25.4	3.59
24	23.5	3.45
22	22.0	3.32
22	21.8	3.30
20	20.9	3.23
20	19.9	3.17

表 4: 电导率测定实验数据—升温

恒温槽温度/ $^{\circ}\text{C}$	电导率仪测量温度/ $^{\circ}\text{C}$	电导水电导率 $\kappa_0/\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
20	20.0	2.09
25	23.2	2.34
25	24.0	2.38
30	28.4	2.67
35	33.2	2.99
40	38.2	3.48