

廈門大學



电动势法测定电解质溶液的平均活度系数



实验目的

- 了解测定活度系数的基本原理
- 掌握电位差计的使用及电池电动势的测定方法
- 从电池电动势测定求 $E^0(\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{Cl}^-)$ 和HCl溶液的平均活度系数 γ_{\pm}



基本原理

活度系数 γ_{\pm} 是用于表示真实溶液与理想溶液中任一组分浓度的偏差而引入的一个校正因子，它与活度、浓度之间的关系为

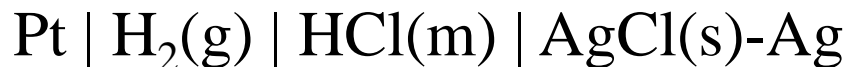
$$\gamma_{\pm} = \frac{a_m}{m / m^0} \quad (1)$$

(1) 式中， m 表示质量摩尔浓度。在理想溶液中，各物质的活度系数等于1，在无限稀的溶液中，溶质的活度系数趋近于1。

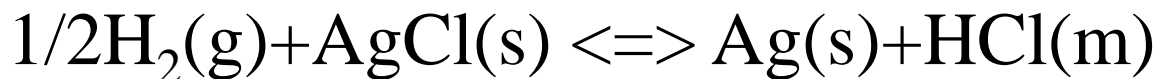


本实验采用**电动势法**测定HCl溶液的平均活度系数。

以氢电极与银—氯化银电极组成一单液电池，其电池表示式为



该电池的电池反应式为：



电池的电动势为：

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ag}) \cdot a(\text{H}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)}{[f(\text{H}_2)/p^\ominus]^{\frac{1}{2}} \cdot a(\text{AgCl})} \quad (2)$$



$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ag}) \cdot a(\text{H}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)}{[f(\text{H}_2)/p^{\ominus}]^{\frac{1}{2}} \cdot a(\text{AgCl})} \quad (2)$$

因为Ag和AgCl均为纯固体, 活度均为1, $f(\text{H}_2)/p^0 \approx p(\text{H}_2)/p^0 = 1$
因此(2)式可简化为

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) \cdot a(\text{Cl}^-) = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_+ \cdot a_- \quad (3)$$



上式中, a_+ , a_- 分别表示 H^+ , Cl^- 的活度, 由于 HCl 是 1-1 价型电解质, 因此

$$a_+ \cdot a_- = a_{\pm}^2 = \gamma_{\pm}^2 \cdot (m_{\pm}/m^{\ominus})^2 = \gamma_{\pm}^2 \cdot (m/m^{\ominus})^2$$

代入 (3) 式并整理得

$$E = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} - \frac{2RT}{F} \ln(m/m^0) \quad (4)$$

根据 (4) 式, 只要查得 $E^0(Ag - AgCl, Cl^-)$ 的值并测得不同 HCl 浓度的电池电动势, 即可求出各不同 HCl 浓度时的 γ_{\pm} 值。



$$\begin{aligned} \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} &= [E^0(\text{Ag} - \text{AgCl}, \text{Cl}^-) - E^0(\text{H}^+ / \text{H}_2)] - E - \frac{2RT}{F} \ln(m / m^0) \\ &= E^0(\text{Ag} - \text{AgCl}, \text{Cl}^-) - E - \frac{2RT}{F} \ln(m / m^0) \quad (5) \end{aligned}$$

若 $E^0(\text{Ag}-\text{AgCl}, \text{Cl}^-)$ 为未知数，则可利用德拜-休克尔公式，采用外推法先求得 $E^0(\text{Ag}-\text{AgCl}, \text{Cl}^-)$ ，然后代入(5)式求平均活度系数。测定方法如下：
根据德拜-休克尔理论，对稀溶液中的1—1价型电解质， $I=m$ ，因此

$$\ln \gamma_{\pm} = -A' |Z_+ \cdot Z_-| \sqrt{I} = -A' \sqrt{m} \quad (6)$$

将(6)式代入(4)式得

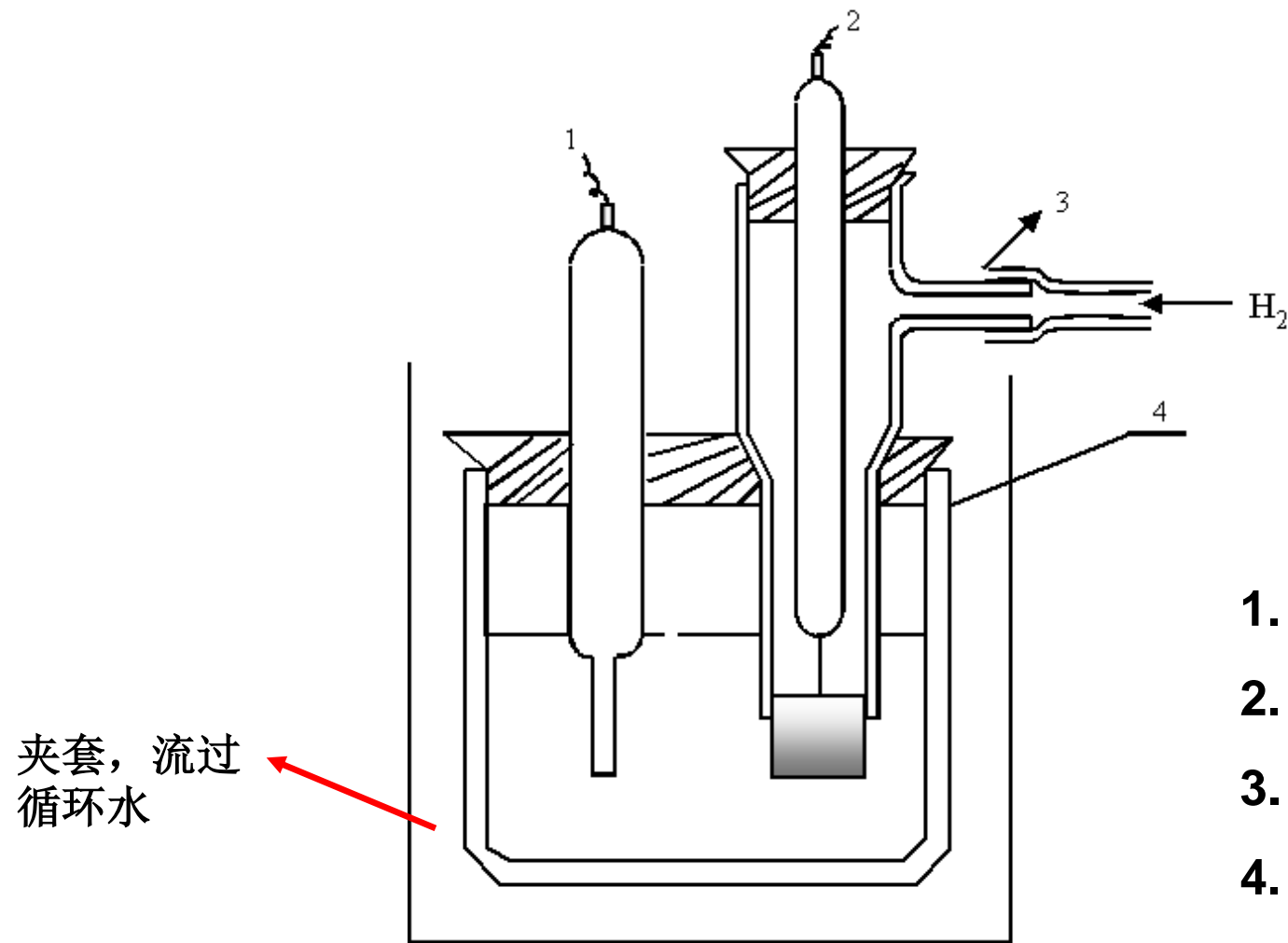
$$E + \frac{2RT}{F} \ln(m / m^0) = \frac{2RT}{F} A' \sqrt{m} + E^0(\text{Ag} - \text{AgCl}, \text{Cl}^-) \quad (7)$$



$$E + \frac{2RT}{F} \ln(m / m^0) = \frac{2RT}{F} A' \sqrt{m} + E^0(\text{Ag} - \text{AgCl}, \text{Cl}^-) \quad (7)$$

令(7)式左边诸项之和为 E' ，则以 E' 对 \sqrt{m} 作图(A' 取0.509)。在稀溶液范围内可得一直线，经外推到零浓度时，可得 $E'(m \rightarrow 0) = E^0(\text{Ag}-\text{AgCl}, \text{Cl}^-)$ 。将求得的 $E^0(\text{Ag}-\text{AgCl}, \text{Cl}^-)$ 值代入(5)式。即可分别求出不同HCl浓度时的平均活度系数值。

电化学池装置



1. Ag/AgCl电极
2. Pt黑电极
3. 氢气进出口
4. 带盖烧杯



实验步骤

1. 接好恒温槽装置并将温度控制在 30.00°C 。
2. 配制好各种浓度的HCl溶液，分别为0.0025、0.005、0.01、0.02、0.05 mol kg^{-1} 。
3. 将待测的HCl溶液注入烧杯至一半，分别用少量同样浓度的溶液清洗两支电极，并将它们分别插入烧杯中。
4. 塞上塞子后，以中等速度向电池通入氢气以除去空气并饱和溶液，约10 min后，通氢速度减少到每秒钟3~4个泡。
5. 将两电极分别接到电位差计上，在恒定温度下，测定电池的电动势，在5 min内每隔一分钟读取一次数据，这些数据在温度恒定时应无明显的差别。
6. 依步骤(3~5)分别测定不同浓度HCl溶液的电动势。



注意事项

- 恒温槽开启时需同时打开水泵，恒温槽的水通过电解池外的夹套起恒温作用。
- 实验过程始终通氢气，先以中等速度向电池通入氢气以除去空气并饱和溶液，约10min后，通氢速度减少到每秒钟3~4个泡，搅拌速度控制稳定。
- 通氢时电解池的塞子不能塞得太紧，防止内部气压过大。
- 每次需用少量待测溶液淋洗电极，以减少误差。
- 做完实验后将HCl溶液倒掉，换成蒸馏水。