

电动势法测定电解质溶液的平均活度系数实验改进和拓展

方嘉楠, 顾友昊, 桂泽轩, 张来英*, 颜佳伟*, 袁汝明, 徐晓明

厦门大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心(厦门大学), 福建 厦门 361005

摘要: 电动势法测定电解质溶液的平均活度系数是一个经典的物理化学实验。然而, 实验过程中, 需要持续向溶液中通入氢气以形成氢电极, 导致存在氢气泄漏引发爆炸的安全隐患。为解决该问题, 本实验提出了一种改进方法: 利用电解法制备氢电极来替代原有持续通入氢气的方法。改进后, 测量过程中无需持续通入氢气, 实验不再需要氢气钢瓶或氢气发生器, 从根本上杜绝氢气泄漏和爆炸的风险, 确保了实验的安全性。另外, 本实验设计不但有助于学生理解物理化学理论课讲授的更多知识点, 而且训练了学生掌握电解法制备氢电极的新技能。

关键词: 实验安全; 物理化学; 实验改进; 自制电极

中图分类号: G64; O6

Experimental Improvement and Expansion of the Electromotive Force Method to Determine the Mean Activity Coefficient of Electrolyte Solution

Jianan Fang, Youhao Gu, Zexuan Gui, Laiying Zhang*, Jiawei Yan*, Ruming Yuan, Xiaoming Xu
National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Xiamen University), College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

Abstract: The electromotive force method for determining the mean activity coefficient of electrolyte solutions represents a fundamental experiment in physical chemistry. However, the conventional experimental procedure necessitates continuous hydrogen gas bubbling into the solution to establish a hydrogen electrode, thereby introducing potential safety hazards associated with hydrogen leakage and explosion risks. To mitigate these concerns, this study proposes an innovative modification: the implementation of electrolysis for hydrogen electrode preparation, thereby eliminating the need for continuous hydrogen gas introduction. This improved methodology obviates the requirement for hydrogen cylinders or generators during measurements, effectively eliminating the risks of hydrogen leakage and explosion while ensuring experimental safety. Furthermore, this redesigned experimental approach not only enhances students' comprehension of theoretical concepts in physical chemistry but also equips them with practical skills in hydrogen electrode preparation through electrolysis.

Key Words: Laboratory safety; Physical chemistry; Experiment improvement; Self-made electrode

1 引言

电解质溶液平均活度系数的测定实验是化学相关专业学生必须掌握的一项经典物理化学实验。该实验旨在让学生学习电位差计的使用方法和电池电动势的测定技术, 深化对电动势、活度系数等

收稿: 2025-04-15; 录用: 2025-06-26; 网络发表: 2025-06-27

*通讯作者, Emails: wuzhly@xmu.edu.cn (张来英); jwyan@xmu.edu.cn (颜佳伟)

基金资助: 教育部化学“101计划”——化学测量学实验课程建设项目; 教育部第三批虚拟教研室建设试点——“101计划”化学测量学实验课程虚拟教研室; 基础学科拔尖学生培养计划研究课题(20232024)

物理化学概念的理解, 并复习和巩固实验中常用的数据处理分析方法——外推法。电动势测量在计算平衡常数、焓变和熵变以及化学分析等方面具有广泛的应用。鉴于电动势相关知识在化学、能源、材料、化工、生命、制药等相关专业中对学生专业素质和能力培养的重要性, 大多数物理化学实验教材都包含该实验项目^[1-6]。实验采用外推法, 从测定的电池电动势中求得银-氯化银电极的标准电极电势 $E^\ominus(\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{Cl}^-)$, 进而计算HCl溶液的平均活度系数 γ_{\pm} 。然而, 国内几乎所有高校在进行该实验时都需要持续通入氢气, 这使实验室中存在较大的安全隐患。即使安装了氢气检测报警器等预防措施, 也无法从根本上消除风险。

近年来发生了多起实验室爆炸事故, 经调查, 有些事故是实验过程中氢气泄漏所引发。尽管各实验室采取了各种安全措施和紧急预案, 并使用氢气发生器替代钢瓶, 以免大量储存氢气。然而, 考虑到氢气发生器若出现故障可能无法停止产生氢气, 其潜在的后果可能比钢瓶中一定量的氢气泄漏更为严重, 故氢气发生器并不适合用于本教学实验。因此, 相关问题仍未得到根本解决^[7-9]。

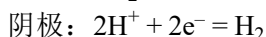
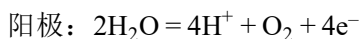
受电化学研究中电解技术的启发, 本改进实验利用盐酸电解产生氢气并存储于电极中, 以制备氢电极, 从根本上保证了实验的安全性, 消除了风险。通过电解制备约1 mL氢气制成的氢电极替代原有需要持续通入氢气的实验方法, 实验原理与原实验保持一致, 实验操作新增了电解法制备氢气, 有助于理解更多知识点及训练新实验技能。

2 实验部分

2.1 实验原理

2.1.1 氢电极

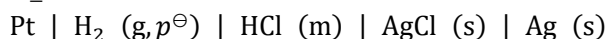
实验采用电解法制备氢电极, 阳极使用硫酸为电解液, 阴极使用盐酸为电解液。其电解反应方程式如下:



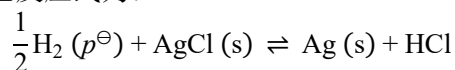
2.1.2 平均活度系数

平均活度系数 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 a_{\pm} 、质量摩尔浓度 m_{\pm} 之间的关系为:

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}/m^\ominus} \quad (1)$$



电池反应式为:



电池的电动势为:

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

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

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

其中, a_+ 、 a_- 分别表示 H^+ 、 Cl^- 的活度, 对于HCl, $m_+ = m_- = m$, 因此

$$a_+ \cdot a_- = a_{\pm}^2 = \gamma_{\pm}^2 \cdot \left(\frac{m_{\pm}}{m^\ominus}\right)^2 = \gamma_{\pm}^2 \cdot \left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^2 \quad (4)$$

代入式(3)整理可得:

$$E = E^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} - \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{m}{m^\ominus}\right) \quad (5)$$

根据德拜-休克尔理论, 对稀溶液中的1-1价型电解质 $I = m$, $Z_+ = |Z_-| = 1$, 因此

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

最终可以得到式(7):

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

令左边各项之和为 E' , 则以 E' 对 \sqrt{m} 作图在稀溶液范围内可以拟合得一条直线, 根据拟合直线的斜率及截距可以计算平均活度系数 γ_{\pm} 。

2.2 试剂、材料和仪器

2.2.1 试剂和材料

实验所用试剂和材料见表1。

表1 试剂及材料用量表

试剂及材料	用量	纯度	厂家
盐酸	30 mL	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫酸	30 mL	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
透明软管	50 cm		
铂丝	40 cm		
软塞	5个		
琼脂-KCl盐桥	1根		
铂电极	1根		
银-氯化银电极	1根		
400 mL烧杯	7个		
250 mL容量瓶	5个		
一次性滴管	5根		
铁架台	2台		
AB胶	2管		
生料带	1卷		
丁腈手套	1盒		

2.2.2 仪器

实验所用仪器见表2。

表2 实验所用仪器

仪器名称	型号	厂家
恒电位仪	QJ3200便携式	厦门群际仪器有限公司
精密数字直流电压测量仪	NDM-II	南京桑力电子设备厂

2.3 实验步骤

2.3.1 配制溶液

用 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ HCl标准溶液配制浓度分别为0.100、0.125、0.150、0.175和0.200 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的HCl溶液各250 mL, 如表3所示:

表3 不同浓度的盐酸溶液配制表

编号	$m/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	取用HCl的体积 V_{HCl}/mL
1	0.100	25.00
2	0.125	31.25
3	0.150	37.50
4	0.175	43.75
5	0.200	50.00

2.3.2 制备氢电极

(1) 截取一段约10 cm长的橡胶管，并取一段约8 cm长灼烧处理过的铂丝。如果使用Pt黑，更利于获得稳定的氢电极。

(2) 将铂丝一端弯曲盘绕以增大接触面积，置入橡胶管内，确保铂丝一端在管内，另一端在管外以连接电源。

(3) 使用软塞封住橡胶管，确保密封，并用AB胶涂抹交接处以确保密封性。

(4) 用生料带缠绕加固铂丝与橡胶管的交接处。

(5) 将自制的铂电极作为阴极，电解液为一定浓度的盐酸溶液；以铂片电极作为阳极，电解液为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液；两者之间用琼脂-KCl盐桥连接。

(6) 使用胶头滴管将盐酸溶液灌满自制的铂电极，用手指(戴橡胶手套)或其他方式堵住橡胶管的开口，并倒置入盐酸电解液中，确保没有空气漏入电极中后松开。

(7) 按照图1所示安装连接电解池，并正确连接恒流电源，以尽可能大的电流进行电解，直至收集到约1 mL氢气后停止电解。

(8) 以3.1中所配制的不同浓度的盐酸溶液分别电解，制备不同浓度的氢电极。

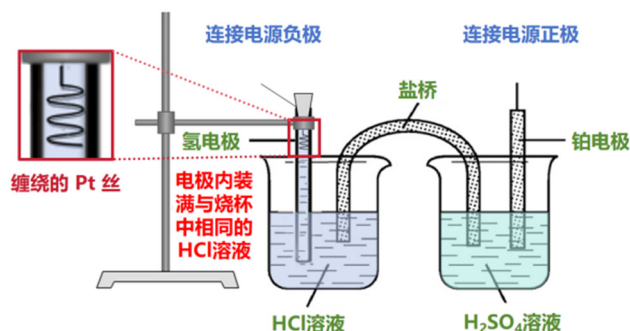


图1 制备氢电极的电解池示意图

2.3.3 电动势的测定

将银-氯化银电极按由稀到浓的次序分别插入配制的不同浓度的HCl溶液，测定其电池电动势。

(1) HCl溶液浓度为 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时电池电动势的测定。

(a) 用滴管取少量 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的HCl溶液清洗银-氯化银电极，然后将电极插入已插有刚制备的氢电极的、装有250 mL $0.100 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ HCl溶液的烧杯中。

(b) 打开NDM-II精密数字直流电压测量仪的电源开关，按“V”键，使电动势单位“mV”显示灯亮；连接红(正极)、黑(负极)两条引出线，按“归零”键；然后如图2将银-氯化银电极和氢电极分别与红(正极)、黑(负极)两条引出线连接好。

(c) 在恒定温度下，等待电位显示值基本稳定后，30 s记录一次数值，记录4 min。

(2) 其余四组浓度HCl溶液电池电动势的测定。

重复以上步骤，分别测定HCl浓度为0.125、0.150、0.175和0.200 mol·kg⁻¹时的电池电动势。

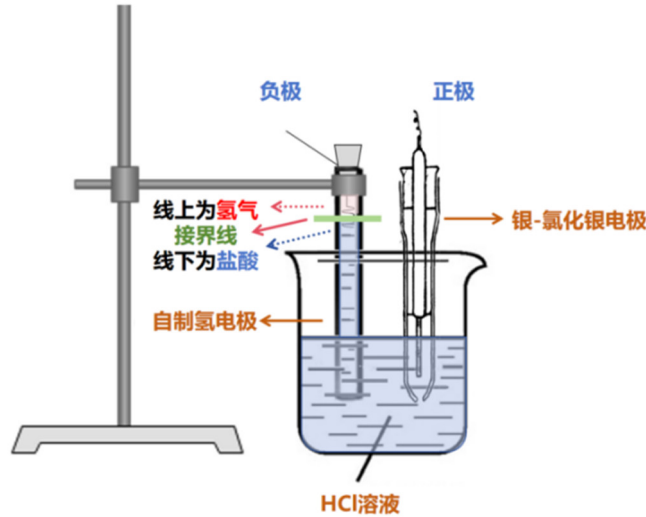


图2 电池电动势测定示意图

2.3.4 仪器关闭与清洗

- (1) 实验结束后，关闭NDM-II精密数字直流电压测量仪的电源开关。
- (2) 将银-氯化银电极放回盛有饱和KCl溶液的棕色试剂瓶中避光保存。
- (3) 氢电极和烧杯洗净回收。

2.4 实验数据处理

2.4.1 电池电动势 E

取前4 min平均值，作为该组电池的电动势，以组别1为例，填入表4中；其余四组同理。

表4 电池电动势测量读数

编号	E/mV								$E_{\text{平均}}/\text{mV}$
	0.5 min	1 min	1.5 min	2 min	2.5 min	3 min	3.5 min	4 min	
1	347.1	346.8	346.7	346.6	346.5	346.6	346.5	345.9	346.6
2	336.8	336.3	336.1	335.9	335.7	335.1	334.9	334.6	335.7
3	328.4	328.3	328.3	326.5	326.3	326.1	325.9	325.7	326.9
4	320.3	320.2	320.0	319.6	319.4	319.1	319.0	318.6	319.5
5	314.0	313.6	313.5	313.2	313.0	312.7	312.4	311.9	313.0

$$E_{\text{平均},1} = (347.1 + 346.8 + 346.7 + 346.6 + 346.5 + 346.6 + 346.5 + 345.9)/8 = 346.6 \text{ mV}$$

2.4.2 电池电动势 E'

实验过程中，实验室温度为25 °C，即298.15 K；按照式(8)，计算出每组电池的 E' ，

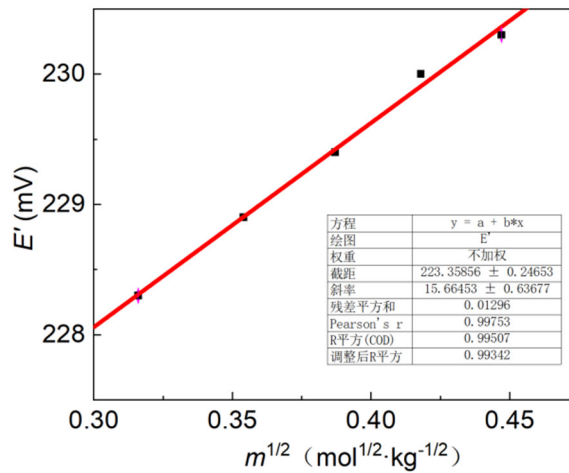
$$E' = E + \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{m}{m^\ominus} \right) \quad (8)$$

以组别1为例，填入表5中，其余四组同理。以 E' 对 \sqrt{m} 作图，如图3所示。

$$E'_1 = 346.6 + (2 \times 8.314 \times 298.15 \div 96500) \times (-2.3026) \times 1000 = 228.3 \text{ mV}$$

表5 电池电动势 E 及参数 E' 列表

编号	$m/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\ln m$	$m^{1/2}/(\text{mol}^{1/2}\cdot\text{kg}^{-1/2})$	$E_{\text{平均}}/\text{mV}$	E'/mV
1	0.100	-2.30	0.316	346.6	228.3
2	0.125	-2.08	0.354	335.7	228.9
3	0.150	-1.90	0.387	326.9	229.4
4	0.175	-1.74	0.418	319.5	230.0
5	0.200	-1.61	0.447	313.0	230.3


 图3 $E'-m^{1/2}$ 线性拟合图

拟合曲线方程为 $E' = 15.7\sqrt{m} + 223.4$, $R^2 = 0.993$ 。

2.4.3 溶液的平均活度系数 γ_{\pm}

代入数据求得 A' , 求对应溶液的平均活度系数 γ_{\pm} , 填入表6中。

 表6 溶液的平均活度系数 γ_{\pm} 表

编号	$m/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\ln m$	$m^{1/2}/(\text{mol}^{1/2}\cdot\text{kg}^{-1/2})$	$E_{\text{平均}}(\text{mV})$	E'/mV	γ_{\pm}
1	0.100	-2.30	0.316	346.6	228.3	0.908
2	0.125	-2.08	0.354	335.7	228.9	0.898
3	0.150	-1.90	0.387	326.9	229.4	0.888
4	0.175	-1.74	0.418	319.5	230.0	0.880
5	0.200	-1.61	0.447	313.0	230.3	0.872

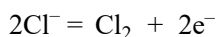
以组别1为例, $\gamma_{\pm} = e^{-0.3056 \times 0.3162} = 0.908$, 填入表6中, 其余四组同理。

3 结果与讨论

3.1 氢电极制备方案优化

(1) 电解过程中电解液种类优化。

测定银-氯化银电极的标准电极电势必须选用盐酸溶液作为电解质溶液, 但是若在电解产氢时也选用盐酸溶液作为电解液, 阳极则会发生如下反应产生氯气, 与改进实验的理念相违背, 增加了实验的危险性。若选用硫酸则可以避免这一问题, 阳极只产生氧气。



(2) 电解过程中硫酸浓度优化。

在氢电极的制备过程中,对硫酸溶液在 $0.10\text{--}2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度范围内作为正极电解液的可行性进行了初步评估。实验结果表明,硫酸浓度较低时,离子强度低,电解过程中产生氢气的电流较小,使得反应时间延长,如表7所示。硫酸浓度较高时(高于 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),反应速率与使用 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸时的反应速率接近,且高浓度硫酸对盐桥有一定的腐蚀作用,导致其性能降低,每完成一组氢气制备后都需通过刮去表面一部分凝胶来缓解这种情况。同时酸浓度过高也会增加实验的安全风险。最终实验选择使用 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液作为正极电解液。

表7 不同浓度硫酸制备氢气用时表(盐酸浓度 $0.200\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)

编号	$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	t/min
1	0.50	67
2	0.75	40
3	1.0	21
4	1.5	18
5	2.0	15

(3) 电解过程中盐酸浓度优化。

在确定产氢的负极电解液浓度时,依据原实验的浓度范围($0.002\text{--}0.050\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)初设了5个不同浓度的盐酸溶液。然而在产氢过程中发现,当负极电解液中盐酸浓度低于 $0.100\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,产氢时间显著延长,效率较低,如表8所示。此外,实验的测定原理要求盐酸溶液保持较稀的浓度。当盐酸浓度过高时,将不再符合理想溶液的适用范围,产生系统误差。

表8 不同浓度盐酸制备氢气用时表

编号	$m/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	t/min	编号	$m/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	t/min
1	0.100	24	6	0.002	制备失败
2	0.125	24	7	0.005	制备失败
3	0.150	22	8	0.010	制备失败
4	0.175	21	9	0.025	77
5	0.200	19	10	0.050	40

数据处理时,以采用测得的电动势值为纵坐标,以 \sqrt{m} 为横坐标进行线性拟合。为确保数据的准确性和可靠性,综合考虑 \sqrt{m} 数据点之间的距离,最终选择使用 $0.100\text{--}0.200\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的盐酸溶液进行电解。这一浓度范围保证了产氢效率,又符合实验原理的要求,也确保数据点间的合理分布,便于后续电动势测量和数据处理。

(4) 电极中氢气用量优化。

在实验设计中,考虑到实验时长和安全性的要求,应尽量减少氢气用量。原计划制备 0.5 mL 氢气用于实验中,然而,氢气用量过少导致在数据读取时出现波动,影响了数据的稳定性和准确性。

为平衡氢气的用量与实验数据的可靠性,经过实验验证,最终选择了约 1 mL 的氢气体积。该用量既能满足实验过程中氢气需求,又能充分保证实验安全。

3.2 读取数据时间点的确定

在进行电动势测定时,由于电极刚插入溶液中,电动势读数会经历一段不可避免的波动期,而

若电极在溶液中停留时间过长,可能会导致氢气不再处于饱和状态,从而影响实验数据的准确性。为了确保测量结果的可靠性,根据历次实验数据,最终采取了在电动势读数波动趋于稳定后的4 min内进行读数的策略。

3.3 实验数据分析

根据表6的实验结果可以看出,随着溶液浓度从 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $0.200 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,溶液的平均活度系数呈现出明显的递减趋势($\gamma_{\pm} = 0.908 \rightarrow 0.872$),说明了离子强度增大导致活度系数减小,符合客观规律,从而验证了改进实验方法的可行性。同时也表明本方法推导计算平均活度系数的公式过程中利用Debye-Hückel理论,并采用外推法拟合,从而计算平均活度系数是合理的方法。

3.4 自制氢电极的可行性验证和教学意义

传统氢电极需要通过持续鼓泡氢气以维持电极表面的氢气饱和浓度。在理想条件下,持续鼓泡能确保氢气分压严格等于大气压,同时避免溶液局部浓度梯度的形成。而本实验自制的氢电极为静态氢电极,其氢气来源于电解后封闭在电极管内的气体(约1 mL),通过短暂静置达到气液平衡,但其氢气分压可能随着测量时间延长而略微降低。其可行性在于,实验在短时间内($\leq 4 \text{ min}$),静态氢电极的氢气消耗量极小,电极表面仍能维持近似饱和的状态。

在教学过程中,可引导学生对比两种方法的优缺点(表9),培养其批判性思维,同时引导学生探究以下问题:

- (1) 静态氢电极与传统鼓泡法的异同点及其对电极电势的影响;
- (2) 测量时间对静态氢电极可靠性的影响。

表9 改进前后实验对比

对比项	持续鼓泡(原实验)	自制氢电极(本实验)
理论严谨性	严格符合热力学定义	近似满足短期实验需求
安全性	需持续通氢气,存在泄漏风险	无需外部气源,安全性高
操作复杂度	需氢气钢瓶或氢气发生器,操作繁琐	制备电极新技能,学生易掌握
适用场景	高精度研究	教学实验

4 结语

针对经典的电动势法测定溶液的平均活度系数实验,采用了一种创新的方法,从安全性、知识性和实验技能等方面进行了改进与拓展。利用特殊制备的氢电极,替代了传统实验中需要持续通入氢气的氢电极,使得实验室无需安装氢气钢瓶或氢气发生器,从根本上消除了氢气泄漏带来的爆炸等严重安全隐患,确保了实验的安全性。该实验设计不但有助于学生理解可逆电极、可逆电池、平均活度系数、德拜-休克尔理论等相关知识点,而且通过制备氢电极,有效地将理论知识与实际操作相结合,掌握了新的实验操作技能。该改进实验所需器材全部为实验室常备物品,无需额外经费投入,非常适合在高校教学实验中推广使用。

5 创新性/特点/特色声明

- (1) 安全性高:自制氢电极产生氢气用于实验,不再需要使用氢气钢瓶或氢气发生器,从根本上杜绝了氢气泄漏和爆炸的风险,确保了安全性;
- (2) 创新内容:引入制备氢电极的知识技能,丰富了实验教学内容,训练了学生新的科研技能;
- (3) 推广性强:在经典实验的基础上进行改进和拓展,实验用品均为常见的耗材,无需额外增加材料和仪器,反而减少了钢瓶或氢气发生器的使用,更便于在各校推广。

参 考 文 献

- [1] 韩国彬, 夏文生. 物理化学实验. 第2版. 厦门: 厦门大学出版社, 2019.
- [2] 罗士平, 刘文杰, 陈艳丽. 物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2024.
- [3] 魏杰, 白同春, 柳闽生. 物理化学实验. 第3版. 南京: 南京大学出版社, 2018.
- [4] 孙文东, 陆嘉星. 物理化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2014.
- [5] 顾文秀, 高海燕, 鲍明伟, 董玉明. 物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [6] 许江扬, 吴天奎. 大学化学, **2006**, *21* (3), 56.
- [7] 胡立川, 陈裕忠, 林少国. 电站辅机, **2016**, *37* (1), 49.
- [8] 李静媛, 赵永志, 郑津洋. 浙江大学学报(工学版), **2015**, *49* (7), 1389.
- [9] 郑津洋, 刘自亮, 花争立, 顾超华, 王赟, 陈霖新, 张一苇, 朱盛依, 韩武林. 安全与环境学报, **2020**, *20* (1), 106.