

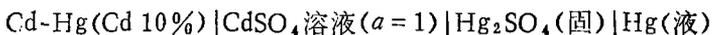
# 镉汞齐中金属镉活度系数的测定

瞿 进 诸 洵 治

**摘 要** 本文采用电动势法测定镉汞齐中金属镉的活度。以硫酸亚汞电极和10%镉汞齐电极分别作为参考电极,测得六种不同浓度的液相镉汞齐电极在饱和硫酸镉溶液中的电极势。由不同的参考电极测定的各电极的电极势值,其一致性在±2微伏以内。最后求得金属镉活度为1的镉汞齐,在活度为1的镉离子溶液中的电极势  $\epsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}(\text{Hg}) (a_{\text{Cd}}=1)$  为-0.411540伏,以及不同浓度的液相镉汞齐中镉的活度系数  $\gamma_{\text{Cd}}(\text{Hg})$ 。液相镉汞齐中镉含量从零直到饱和,其活度系数接近1或稍大于1。

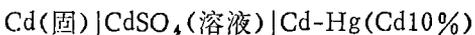
在处理非理想溶液的热力学问题时, Lewis首先引进了校正浓度即活度的概念。当非电解质溶液和电解质溶液使用活度概念后,凡是由理想溶液所导得的各个热力学方程式,皆可用之于非理想体系。溶液中溶质和溶剂标准态的规定,有关热力学方面的专著<sup>[1]</sup>已有详述,这里不再重复。

过去,我们曾以电化学测定数据计算过指定温度下标准电池热力学函数的变化值<sup>[2]</sup>;计算了硫酸镉溶液活度为1的标准电池



在25°C时的  $E^\circ_{\text{e}}$  为0.966810伏。硫酸亚汞电极的电极势  $\epsilon^\circ_{\text{Hg-Hg}_2\text{SO}_4}$  则采用了 Beck<sup>[3]</sup> 和 Sharma 等人<sup>[4]</sup> 实验结果的平均值,25°C时为+0.614660伏,由此25°C时  $\epsilon^\circ_{\text{Cd-Hg(Cd 10\%)}}$  则为-0.352150伏。

固体金属镉电极的标准电极势,是指该电极对活度为1的镉离子所产生的电极势,它与10%镉汞齐电极之间的电势差别,可通过测定电池



的电动势获得。Hulet<sup>[5]</sup> 和 Getman<sup>[5]</sup> 曾先后测得了该电池的电动势值,且得到下列电动势温度关系式:

$$E = 0.050487 - 0.0002436(t - 25)$$

用我们推算的  $\epsilon^\circ_{\text{Cd-Hg(Cd 10\%)}}$  值代入上式,有

$$\epsilon^\circ_{\text{Cd(固)}} = -0.35215 - 0.05049 = -0.40264(\text{伏})$$

这与手册上<sup>[6]</sup> 记载的25°C时  $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$  反应的标准电极势数据(-0.4026伏)一致。

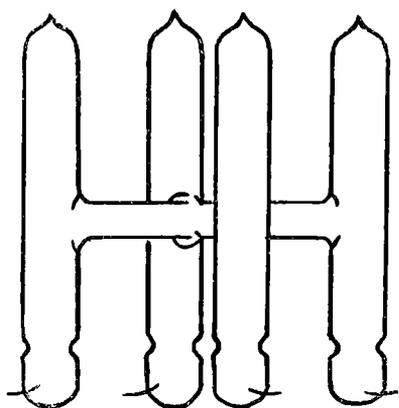
镉原子活度为1的液态汞齐电极在活度为1的硫酸镉溶液中的电极势  $\epsilon^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd-Hg}}(a_{\text{Cd}}=1)$

过去尚未测定过。本文则系统地进行了不同含镉量的液态汞齐电极在指定温度下对饱和硫酸镉溶液的电极势的测定，从而求得非电解质溶液(液相镉汞齐)中溶质(镉)的活度系数。

## 一、含镉量不同的汞齐电极的电极势

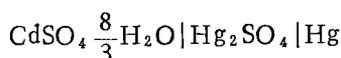
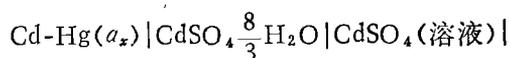
### 1. 电池电动势的测定

我们设计了由两个参考电极与多个待测电极构成的多电极单液电池。其中，一个参考电极是汞-硫酸亚汞电极，另一参考电极为含镉10%的两相汞齐电极。被研究的电极则是不同含镉量的液相汞齐电极，镉的含量用质量摩尔浓度表示，电解液为饱和硫酸镉溶液。这种多电极电池的玻璃壳体如图一所示。

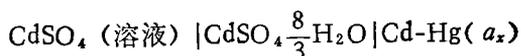
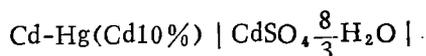


图一 多电极电池的玻璃

在这种电池中，选取汞-硫酸亚汞电极为参考电极，与待研究的镉汞电极，可组成下列电池——电池1——：



若用含Cd 10%的汞齐电极作参考电极，与待研究的液相镉汞电极，则构成电极浓差电池——电池2——：



若由含镉10%的镉汞齐与汞硫酸亚汞电极构成电池，则就是饱和韦斯顿标准电池——电池3——：



上述电池1和电池2的电动势值在恒温条件下用精密电位差计测定。作为参比标准的精密标准电池，其标准电动势值是与国家计量科学研究所的国家伏特基准组比较传递而来的；精密电位差计是上海电工仪器厂生产的UJ21型，另配用上海电表厂生产的AC11型光电放大式检流计；使用的HW-1型恒温油槽系中国计量科学研究所仪器厂生产，该油槽的控温精度优于0.005℃；温度测定使用二等标准铂电阻温度计。

表1所列出的电动势值是在25℃恒温时，三次测定记录(每隔12小时测一次)的平均值，各次测定值的复现性都在2μV以内。

**表1 液相镉汞齐电极对不同参考电极的电动势**

| 液相汞齐电极中<br>镉的浓度 ( <i>m</i> ) | 25°C 时的电动势值 (V) |          |
|------------------------------|-----------------|----------|
|                              | 电 池 1           | 电 池 2    |
| 0.00510                      | 0.958360        | 0.060064 |
| 0.01122                      | 0.968456        | 0.049970 |
| 0.04545                      | 0.986413        | 0.032013 |
| 0.09656                      | 0.996091        | 0.022334 |
| 0.18529                      | 1.004481        | 0.013940 |
| 0.45616                      | 1.016399        | 0.002024 |
| 含Cd% (重量)                    | 1.018427        | 0.00000  |

**2. 参考电极的电极势**

在25°C时, 上述两个参考电极在中性饱和硫酸镉溶液中的电极势, 我们由实验值推算得<sup>(2)</sup>

$$E_{\text{Cd}^2+, \text{Cd}(\text{Hg})} = -0.377958 \text{伏}, \quad E_{\text{Hg}-\text{Hg}_2\text{SO}_4} = +0.640467 \text{伏}.$$

**3. 不同含镉量的液相汞齐电极的电极势**

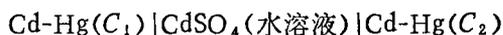
因电池1和电池2的各参考电极的电极势已定, 故可从表1所列两个电池的电动势值计算出不同含镉量的液相汞齐电极的电极势。表2列出了两个参考电极分别对各个浓度的液相镉汞齐电极测得的电极电势值。测定结果的一致性很好, 电极势的最大测差仅4微伏。

**表2 25°C时不同含镉量的液相汞齐电极在中性饱和硫酸镉溶液中的电极势**

| 液相汞齐电极中<br>镉的浓度 ( <i>m</i> ) | 液相镉汞电极的电极势 (V) |           |
|------------------------------|----------------|-----------|
|                              | 从电池1推算         | 从电池2推算    |
| 0.00510                      | -0.317893      | -0.317894 |
| 0.01122                      | -0.327989      | -0.327988 |
| 0.04545                      | -0.345946      | -0.345945 |
| 0.09656                      | -0.355624      | -0.355624 |
| 0.18529                      | -0.364014      | -0.364018 |
| 0.45616                      | -0.375932      | -0.375934 |

## 二、汞齐中金属镉的活度

不同含镉量的液相汞齐电极构成的电极浓差电池

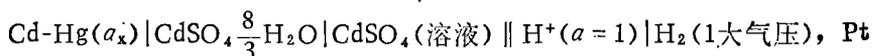


的电动势Hulett<sup>[7]</sup>已系统测定过。若汞齐中镉的浓度在0.0001%—1%之间,则该电极浓差电池的电动势都符合

$$E = \frac{-RT}{2F} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (1)$$

的关系式,它表明含镉量在1%以下的镉汞齐中,镉的活度系数接近相等。

表2所列的电极势,也就是镉汞电极同饱和硫酸镉溶液接触时,与标准氢电极组成的原电池——电池4——:



的电动势:

$$E = \varepsilon_{\text{右}} - \bar{\varepsilon}_{\text{左}} = \left( \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} \right) - \left( \varepsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cd}}(\text{Hg})}{a_{\text{Cd}^{2+}}} \right)$$

因标准氢电极的电极势规定为零,故

$$E = -\bar{\varepsilon}_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}}(\text{Hg}) - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} \quad (2)$$

在25°C时饱和硫酸镉溶液的浓度为3.6789 m,  $\gamma_{\pm \text{CdSO}_4} = 0.03646$ 。又因 $\gamma_{\pm \text{CdSO}_4} = \gamma_{\text{Cd}^{2+}}$ ,故(2)式中

$$\frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} = 0.025808$$

代入(2)式得:

$$E = -\varepsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ}(\text{Hg}) + 0.02958 \lg m_{\text{Cd}}(\text{Hg}) \gamma_{\text{Cd}}(\text{Hg}) - 0.025808$$

$$\lg \gamma_{\text{Cd}}(\text{Hg}) = \frac{E + 0.025808 - 0.02958 \lg m_{\text{Cd}}(\text{Hg}) + \varepsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ}(\text{Hg})}{0.02958} \quad (3)$$

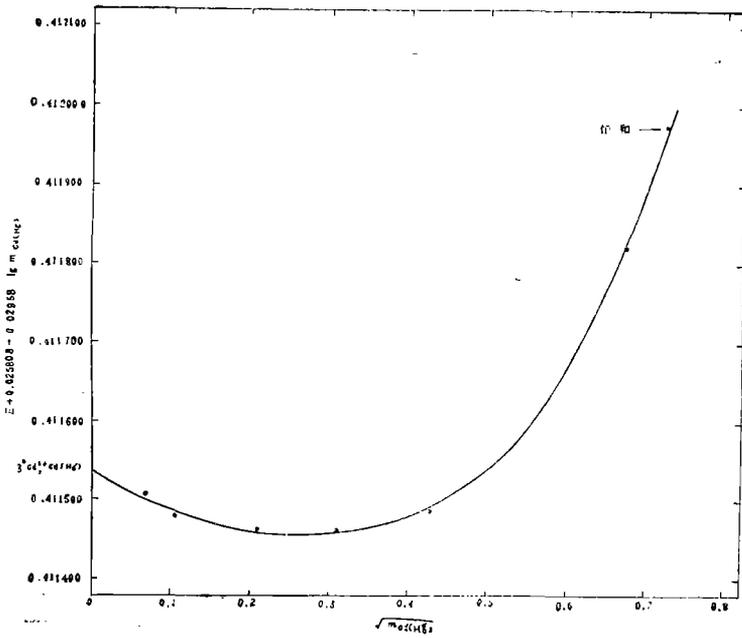
当 $m_{\text{Cd}}(\text{Hg}) \rightarrow 0$ 时,  $\gamma_{\text{Cd}}(\text{Hg}) \rightarrow 1$ ,  $\lg \gamma_{\text{Cd}}(\text{Hg}) \rightarrow 0$ , 因此

$$-\varepsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ}(\text{Hg}) = E + 0.025808 - 0.02958 \lg m_{\text{Cd}}(\text{Hg}) \quad (4)$$

将电池4测得的电动势值 $E$ (即表2中从两个参考电极测算得到的 $\varepsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ}(\text{Hg})$ 的平均值,但符号改为正值)和相应的汞齐浓度 $m_{\text{Cd}}(\text{Hg})$ 代入(4)式,所求得的值作为纵坐标,另以 $\sqrt{m_{\text{Cd}}(\text{Hg})}$ 为横坐标作图,得图二所示的曲线,外推到 $m_{\text{Cd}}(\text{Hg}) = 0$ 时,求得 $\varepsilon_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ}(\text{Hg}) = -0.411540$ 伏,这是指金属镉活度为1的液相汞齐电极同镉离子活度为1的溶液接触时产生的电极势,它与固体镉电极在镉离子活度为1的溶液中产生的电极势,并非同一概念。后者<sup>[2]</sup>,其25°C时的电极势应为-0.40264伏。

将前述的 $\bar{\varepsilon}_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ}(\text{Hg})$ 值代入(3)式,即得出各种浓度的液相镉汞齐中镉的活度系数,见表3。

测定结果表明,镉汞齐中镉的浓度从零直到饱和,其活度系数接近1或稍大于1。



图二 外推法确定 $E^{\circ}_{Cd^{2+}, Cd(Hg)}$

表3 25°C时不同浓度的液相镉汞齐中镉的活度系数

| 液相汞齐电极中<br>镉的浓度 ( $m$ ) | $-E_{Cd^{2+}, Cd(Hg)}$<br>(V) | $\gamma_{Cd(Hg)}$ |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------|
| 0.00510                 | 0.317894                      | 0.9978            |
| 0.01122                 | 0.327989                      | 0.9952            |
| 0.04545                 | 0.345946                      | 0.9941            |
| 0.09656                 | 0.355624                      | 0.9939            |
| 0.18529                 | 0.364016                      | 0.9954            |
| 0.45616                 | 0.375933                      | 1.0224            |
| 0.52775*                | 0.377959                      | 1.0347            |

\* 10%镉汞齐(重量)在25°C时其液相汞齐中镉的浓度。

### 参 考 文 献

- [1] 傅鹰, 化学热力学导论, 科学出版社, 1964.
- [2] 瞿进、诸洵治, 扬州师院学报(自然科学), 2, 56 (1981).
- [3] Beck, W.H., Döbson, J.V. and Wynne-Jones, W.F.K., *Trans. Faraday Soc.* **56**, 1172(1960).
- [4] Sharma, L. and Prasad, B., *J. Indian Chem. Soc.*, **47**, 379(1970).
- [5] Getman, F.H., *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 1806(1917).
- [6] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58th ed., CRC Press, 1978.
- [7] Hulet, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 1805(1908).