

原电池电动势的测量

一 目的要求

1. 掌握对消法测定电池电动势的原理和电位差综合测试仪的使用方法。
2. 通过电池和电极电势的测量，加深理解可逆电池的电动势及可逆电极电势的概念。

二 实验原理

(一) 原电池电动势的测定原理

原电池是化学能转变为电能的装置，它是由两个“半电池”所组成，而每一个半电池中有一个电极和相应的电解质溶液，由半电池可组成不同的原电池。在电池放电反应中，正极起还原反应，负极起氧化反应，电池反应是电池中两个电极反应的总和，其电动势为组成该电池的两个半电池的电极电势的代数和。

电池的书写习惯是左边为负极，右边为正极，符号“|”表示两相界面，“||”表示盐桥，盐桥的作用主要是降低和消除两相之间的界面电势。

例：铜锌电池 $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4(a_1) \parallel \text{CuSO}_4(a_2) \mid \text{Cu}$

负极反应 $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(a_{\text{Zn}^{2+}}) + 2\text{e}^-$

正极反应 $\text{Cu}^{2+}(a_{\text{Cu}^{2+}}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$

电池总反应 $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(a_{\text{Cu}^{2+}}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(a_{\text{Zn}^{2+}}) + \text{Cu}(\text{s})$

电池电动势 $E_{\text{池}} = \phi_{\text{右}} - \phi_{\text{左}} = \phi_{+} - \phi_{-}$

$$\begin{aligned}
 &= \left(\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right) - \left(\phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \right) \\
 &= (\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} - \phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \\
 &= E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\pm} \cdot c_{\text{Zn}^{2+}}}{\gamma_{\pm} \cdot c_{\text{Cu}^{2+}}} = 1.0998 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\pm} \cdot c_{\text{Cu}^{2+}}}{\gamma_{\pm} \cdot c_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (1)
 \end{aligned}$$

在上述公式中， ϕ_{+} 为正极电极电势， ϕ_{-} 为负极电极电势， $\phi^{\ominus}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ 为铜电极在标准状态下的电极电势， $\phi^{\ominus}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ 为锌电极在标准状态下的电极电势， E^{\ominus} 为铜锌电池在标准状态下的电池电动势， a 为活度， γ_{\pm} 和 c 分别表示平均活度系数和浓度。

测量电池的电动势，要在尽可能接近热力学可逆条件下进行，不能用伏特计直接测量。因为此方法在测量过程中有电流通过电池内部和伏特计，电池内部会有电化学变化而出现电极极化和浓度变化，使测量处于非平衡状态，同时因电池本身有内阻，伏特计所测得的是两电极间的电势差，它只是电池电动势值的一部分，达不到测量电动势的目的，而只有在无电流通过的情况下，电池才处在平衡状态。下面用对消法可达到测量原电池电动势的目的，原理见图 10-1。

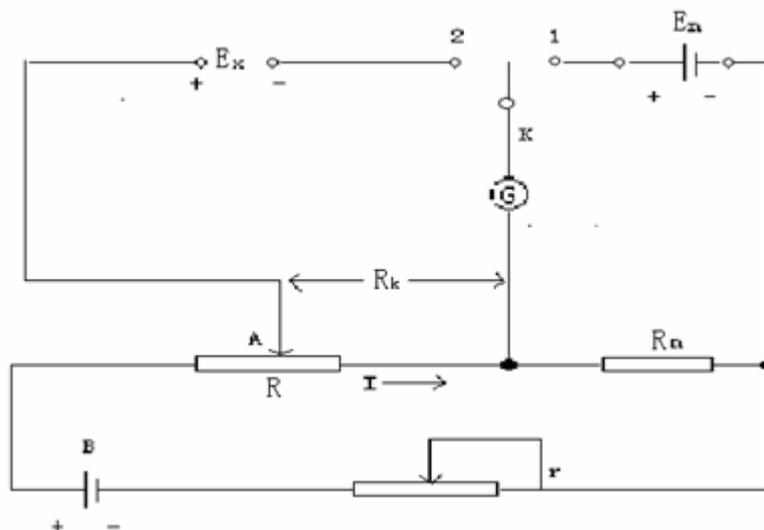


图 10—1 对消法测量原理示意图

图中 E_n 是标准电池，它的电动势是知道的； E_x 是待测电池； G 是检流计； R_n 是标准电池的补偿电阻； R 是被测电动势的补偿电阻，它由已经知道阻值的各进位盘电阻所组成，可以调节 R_k 的数值，使其电压降与 E_x 相补偿， r 是调节工作电流的变阻器； B 是作为电源用的电池； K 是转换开关。

测量时，首先将转换开关 K 合在 1 的位置，调节变阻器 r 使检流计指示为零，这时 $E_n = I \cdot R_n$ ，其中 I 是流过 B 、 R 、 R_n 和 r 回路上的电流。工作电流调好后，将转换开关 K 合在 2 的位置，由大到小、分档调节 A 的落点，再次使检流计 G 的指示为零，这时 $E_x = I \cdot R_k$ ，因此得 $E_x = E_n \cdot R_k / R_n$ 。

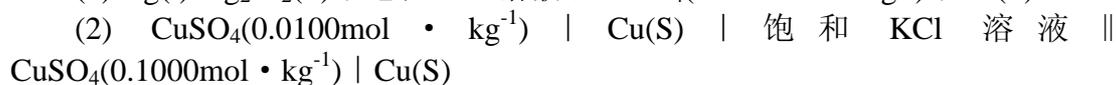
三、仪器和试剂

仪器：电位差综合测试仪一台；饱和标准电池 1 个；饱和甘汞电极 1 支；铜电极二支；电极管 3 只；10ml 烧杯 3 只；50ml 烧杯一只；洗耳球一个；

试剂： CuSO_4 溶液 ($0.100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)；饱和 KCl 水溶液；15ml 移液管 2 根

四、实验步骤

1. 金属电极的制备见本实验教材。
2. 测定以下三个原电池的电动势。



五、数据处理

1. 计算室温时饱和甘汞电极的电极电势(取前二项)，室温为 $t^\circ\text{C}$ 。

$$\phi_{\text{甘汞}} = 0.2443 - 6.61 \times 10^{-4}(t - 25) - 1.75 \times 10^{-6}(t - 25)^2 - 9.16 \times 10^{-10}(t - 25)^3 \text{ 伏}$$

2. 根据 Nernst 公式计算下列电池电动势的理论值并与测量值进行比较，计算出相对误差。

