

学生实验报告

实验名称： 原电池反应电动势及其温度系数的测定

班级： 应化 180 姓名： 刘照清 学号： 10183791

实验时间： 2020 年 3 月 12 日

一. 实验目的：

1. 掌握电位差计的使用和抵消法测定原电池反应电动势的原理
2. 测定原电池反应在不同温度下的电动势，计算与电池反应有关的热力学函数

二. 实验原理：

1. 抵消法测定原电池反应电动势原理

当回路中电流 $I = 0$ 时，电池各相界面上电位差的代数和即为电动势，此时原电池为可逆电池，满足 $E = \varphi_+ - \varphi_-$

电池的电动势不能直接用伏特计来测量，因为当电池接通后必须有适量的电流通过才能使伏特计显示，此时电池不是可逆电池。另外，电池本身有内阻，用伏特计测量的只是两电极间的电势差，而不是可逆电池的电动势。所以测量可逆电池的电动势必须在几乎没有电流通过的情况下进行

抵消法是在测定装置中连接了一个与待测电池方向相反但电动势大小相等的外电势，如图 4-8 所示。当电位差计输出电压与原电池电动势量值相等、方向相反时，检流计指针不偏转、即可认为原电池已经处于电化学平衡状态。工作回路由工作电池 E 、可变电阻 R 和华滑线电阻 AB 组成。测量回路由双向开关 S 、待测电池 E_x （或标准电池 E_s ）、单向开关 K 、检流计 G 和均匀滑线电阻的一部分组成。这里，工作电池在滑线电阻 AB 上的某一段电位降恰好等于待测电池的电动势。

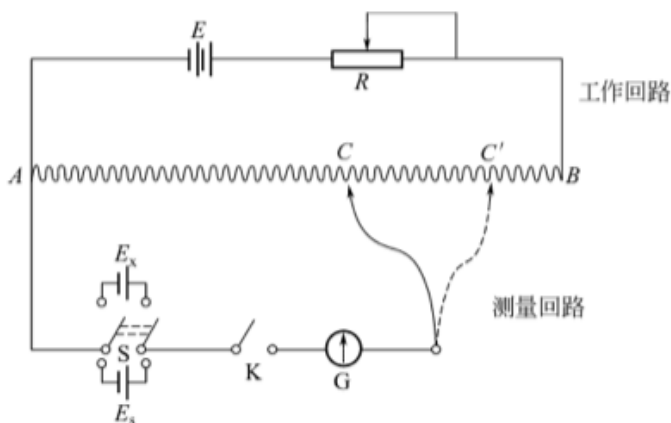


图 4-8 抵消法测定原电池电动势的工作原理

E —工作电池； R —可变电阻； AB —滑线电阻；
 S —双向开关； E_x —待测电池； E_s —标准电池

2. 电池反应电动势温度系数与热力学函数的关系

测定某一原电池反应在不同温度下的电动势 E ，即可求得电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ ，由 E 和 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ ，根据如下关系式即可计算电池反应的吉氏函数变化、熵变与焓变：

$$\Delta_r G_m = -zFE$$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m$$

式中， z 为反应电荷数， F 为法拉第常数， $9.6485 \times 10^4 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$

对此原电池：(-) $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 (0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}), \text{KCl} (\text{饱和}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg} (+)$

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

正极反应 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + 2\text{Hg(l)}$

电池反应 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Hg(l)} + 2\text{Cl}^-$

显然，该电池的电动势：

$$E = E_{\text{甘汞}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

饱和甘汞电极反应的电势是已知的，所以，由测得的电池反应电动势即可计算得到锌电极反应的电动势

三. 仪器和试剂：

试剂：0.100mol/kg ZnCl_2 溶液

仪器：SDC 数字电位综合测试仪，BC9 型饱和标准电池，饱和甘汞电极，锌电极，恒温水槽

四. 实验步骤：

1. 调节恒温水槽至 25.0°C 。

2. 根据下式计算室温下的标准电池电动势

$$E_{s,t} = E_{s,20} - 4.06 \times 10^{-5}(t - 20) - 9.05 \times 10^{-7}(t - 20)^2$$

3. 按抵消法原理和 SDC 数字电位综合测试仪的操作步骤接妥线路。

4. 在 H 型电解槽中装好 ZnCl_2 溶液，插入锌、饱和甘汞电极，测定原电池在 25°C 、 30°C 和 35°C 下的反应电动势。

五. 数据记录与处理

各温度下的原电池反应电动势如下

$T / ^\circ\text{C}$	E / V
25.0	1.047702
30.0	1.044463
35.0	1.041231

数据处理有：

30.0°C 时：

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p &= \frac{1}{2} \times \left(\frac{1.047702 - 1.044463}{25.0 - 30.0} + \frac{\{1.044463 - 1.041231\}}{30.0 - 35.0} \right) \\ &= -6.47 \times 10^{-4} (\text{V} \cdot \text{K}^{-1})\end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m = -zFE = -2 \times 96485 \times 1.044463 \times 10^{-3} = -201.55(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 2 \times 96485 \times (-6.47 \times 10^{-4}) = -125(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

30.0℃下饱和甘汞电极的电极电势为 0.2379V，从而此温度下锌电极的电极电势为：

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0.2379 - 1.044463 = -0.8066(\text{V})$$

六. 思考题：

1. 为什么不能用电压表直接测量原电池反应电动势？

答：若直接用电压表测量原电池反应电动势，原电池消耗电能，回路中电流不为零，溶液活度发生不可逆的转化，综合考虑到电池内阻，此时只能测得路端电压，不会测得可逆电池的反应电动势

2. 甘汞电极在使用时为什么应拔去支管上的橡皮帽？使用后又为什么放置在饱和氯化钾溶液中？

答：橡皮帽是用于防止甘汞电极中水分蒸发的，在使用时需要拔去以保持电极中甘汞与水的体系压力与大气压平衡，减小测量误差；甘汞电极在工作中必然接触了其他离子，工作后放置在饱和氯化钾溶液中可以使这些离子被氯离子和钾离子所取代，维持甘汞电极的反应电动势的稳定。

3. SDC 数字电位差综合测试仪可以用“内标法”标定，试说明其中的什么元件起到了标准电池的作用？

答：SDC 数字电位差综合测试仪的“内标法”实际上是连接了一个通过标准电流的标准电阻，利用标准电流在标准电阻上的电位降作为标准电势

七. 分析与讨论

1. 原电池电动势的测定应该在可逆条件下进行，但在实验过程中不可能立即找到平衡点，因此在原电池中或多或少有电流经过而产生极化现象，当外电压大于电动势时，原电池相当于电解池，极化结果使反应电势增加；相反，原电池放电极化，反应电势降低。这种极化都会使电极表面状态变化（此变化即使在断路后也难以复原），从而造成电动势测定值不能恒定。因此在实验中巽宅平衡点时，应该间断而迅速地按测量电键，才能又快又准地求得实验结果。

2. 测定原电池电动势理论上应该用抵消法，测定结果比较可靠、准确，但较为费时。如果用高阻抗的电子电位差计，因其内阻足够大，通过原电池的电流趋近于零，所以测得的端电压趋近于原电池电动势。该方法的优点是快速，简便，如果用数字显示效果更加理想。

3. 测定原电池反应电动势的应用——测定溶液 pH 值

把氢离子指示电极（对氢离子可逆的电极）与参比电极（一般用饱和甘汞电极做参比电极）组成电池，由于参比电极的电极电势在一定条件下是不变的，那么原电池电动势就会随着被测溶液中氢离子的活度而变化，因此，可以通过测量原电池的电动势，进而计算出溶液的 pH 值。