



原电池反应电动势及其温度系数测定

物理化学实验室



按惯例，丹尼尔电池组成电池的各物质排列顺序如下，放电时有从左至右的电流通过电池的每个相界面。—) $\text{Cu}' \mid \text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4(\text{aq}) : \text{CuSO}_4(\text{aq}) \mid \text{Cu}$ (+

$I \longrightarrow$

$\phi(\text{Cu}')\phi(\text{Zn})\phi(\text{ZnSO}_4, \text{aq})\phi(\text{CuSO}_4, \text{aq})\phi(\text{Cu})$

E 是 $I = 0$ 时电池各相界面上电位差的代数 and:

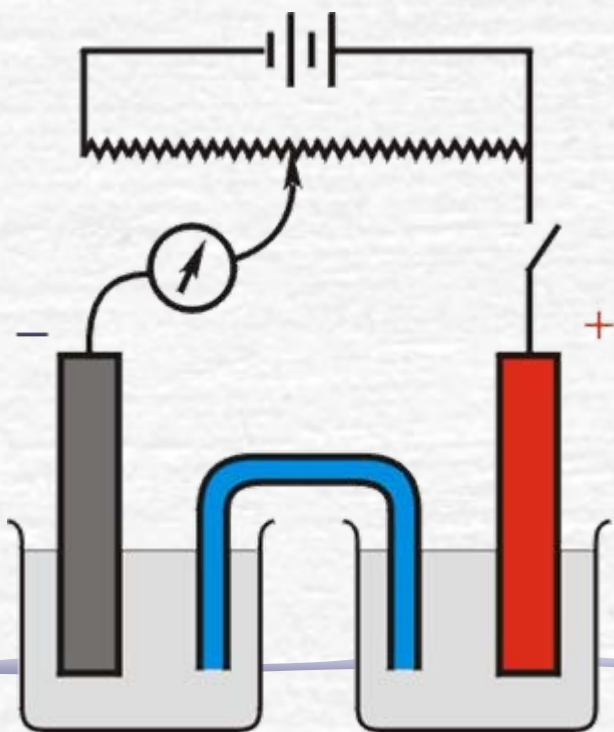
$$\begin{aligned} E &= [\phi(\text{Zn}) - \phi(\text{Cu}')] + [\phi(\text{ZnSO}_4, \text{aq}) - \phi(\text{Zn})] \\ &\quad + [\phi(\text{CuSO}_4, \text{aq}) - \phi(\text{ZnSO}_4, \text{aq})] \\ &\quad + [\phi(\text{Cu}) - \phi(\text{CuSO}_4, \text{aq})] \\ &= \phi(\text{Cu}) - \phi(\text{Cu}') \end{aligned}$$

电化学平衡

达平衡时, T 、 p 、 x_i 恒定, E 稳定, 包括两类平衡:

(1) 开路下的电化学平衡

(2) 闭路下的电化学平衡——有负载, 做电功



$$\begin{aligned} dU &= dQ_R + dW_R \\ &= TdS - pdV + \sigma dAs - zFE d\xi \end{aligned}$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^K \tilde{\mu}_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} = dW'_{\text{电}} = -zFE d\xi$$

$$\sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_B \nu_B \tilde{\mu}_B^{(\alpha)} = W'_{\text{电}} = -zFE$$

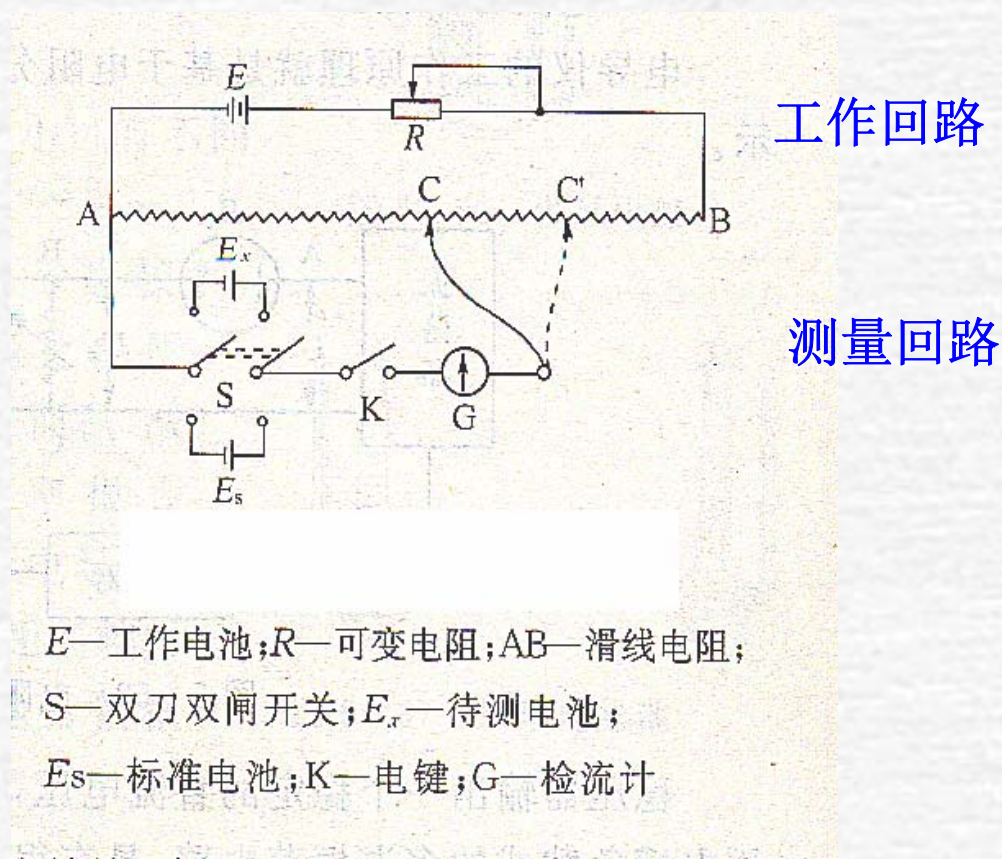
1. 电池接负载，处于闭路，对外输出电功；
2. 如负载是相同的电池，但正负极与所研究的电池的互相对接，电池的状态不变，达到化学平衡。
3. 用抵消法测量电动势时，当电位计输出电压与电池电动势相等，方向相反，检流计的指针不动，即可认为电池处于化学平衡。

一、实验目的

1. 理解并掌握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，计算与电池反应的有关热力学函数。

二、实验原理

1. 抵消法测定原电池电动势



这里，工作回路中的工作电池与测量回路中的待测电池并接，当测量回路中电流为零时，工作电池在滑线电阻 **AB** 上的某一段电位降恰等于待测电池的电动势。

测量时，将开关 **S** 合向标准电池 E_s ，调节滑线电阻使其电位降等于 E_s ，调节可变电阻 **R** 使检流计不偏转，即电流为零。这样利用标准电池即标定了工作回路中电阻丝 **AB** 上每欧姆长度的电压降。然后将开关 **S** 合向待测电池 E_x ，调节滑线电阻，使检流计不发生偏转，即可测出待测电池电动势。

2. 电池反应电势的温度系数与热力学函数关系

测定某一原电池反应在不同温度下的电动势 E ，即可求得反应电势的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ ，由 E 和 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 可根据如下关系式计算电池反应的相关热力学函数：

$\Delta_r G_m = -zFE$ ，其中 z 为反应的电荷数， F 为法拉第常数

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

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

$$\text{因为 } \Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m$$

$$\text{所以 } \Delta_r H_m = -zF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right]$$

$$\text{又 } \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

所以电池反应的标准平衡常数 K^\ominus 亦可求得。

小结：测定 E 、 E^\ominus 、 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ ，即可计算反应的 $\Delta_r G_m$ 、

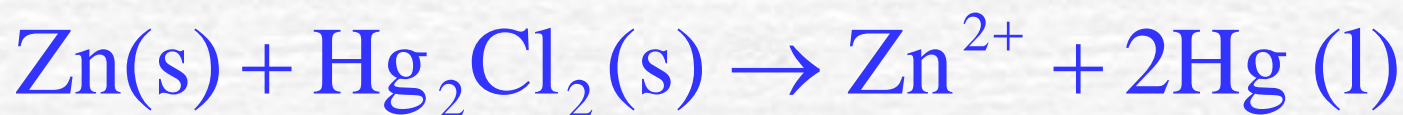
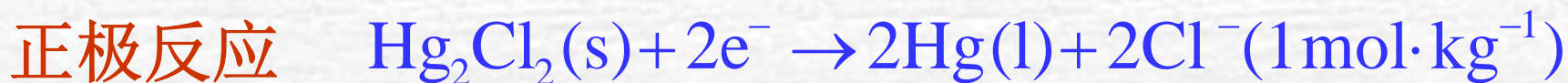
$\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 K^\ominus ，而且精度高。

–) $\text{Zn} | \text{ZnCl} (0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}), | \text{KCl} (\text{饱和}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}), \text{Hg} (+$

负极反应



正极反应



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

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

三、试剂与仪器



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℃。

2. 根据下式计算室温下的标准电池电动势 $E_{s,t}$

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

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℃、30℃和35℃下的反应电动势。

五、数据处理

1. 计算温度系数:

- 作 $E-T$ 图, 求其斜率
- 由三个温度下的 E 、 T 值代入 $E=a+bt+cT^2$, 求得 a , b 和 c

2. 计算25℃下电池反应的相关热力学函数。

3. 计算25℃下的Zn电极电势。