

原始数据表

电极 (负极-正极)	检零指示 (mV)	当前示数 (V)	电池电动势 (V)
Zn-甘汞-1	-5767	1.05767	1.05739
Zn-甘汞-2	-5749	1.05749	1.05759
甘汞-Cu-1	-5063	0.05063	0.05063
甘汞-Cu-2	-4646	0.04646	0.04646
Zn-Cu-1	-10764	1.10764	1.10764
Zn-Cu-2	-10410	1.1041	1.10411
AgCl-AgNO ₃ -1	-2764	0.32764	0.32765
AgCl-AgNO ₃ -2	-2718	0.32718	0.32699

-1为试验性 (tentative) 测量, 仅用于辅助-2的实验组, 下面计算都只使用-2实验组的数据.

数据处理与分析

查得饱和甘汞电极在20°C时的电极电势为 0.2471 V^[1].

1. 锌的标准电极势

根据Zn-甘汞电池的结构可知,

$$\epsilon = \epsilon_{right} - \epsilon_{left} = \epsilon(\text{甘汞}) - (\epsilon^\theta(Zn/Zn^{2+}) + \frac{RT}{nF} \ln a(Zn^{2+}))$$

移项得到

$$\epsilon^\theta(Zn/Zn^{2+}) = \epsilon(\text{甘汞}) - \epsilon - \frac{RT}{nF} \ln a(Zn^{2+})$$

其中

$$a(Zn^{2+}) = \gamma(Zn^{2+}) \times c(Zn^{2+}), n = 2, F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}, T = 293.15 \text{ K}, R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

代入数据计算得 $\epsilon^\theta(Zn/Zn^{2+}) = -0.75745 \text{ V}$

理论值 (20°C时) 为 $-0.76218 \text{ V}^{[1]}$, 相对误差为 0.62 %.

2. 铜的标准电极势

根据Cu-甘汞电池的结构可知,

$$\epsilon = \epsilon_{right} - \epsilon_{left} = \epsilon^\theta(Cu/Cu^{2+}) + \frac{RT}{nF} \ln a(Cu^{2+}) - \epsilon(\text{甘汞})$$

移项得到

$$\epsilon^{\theta}(Cu/Cu^{2+}) = \epsilon(\text{甘汞}) - \epsilon - \frac{RT}{nF} \ln a(Cu^{2+})$$

其中

$$a(Cu^{2+}) = \gamma(Cu^{2+}) \times c(Cu^{2+}), n = 2, F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}, T = 293.15 \text{ K}, R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

代入数据计算得 $\epsilon^{\theta}(Cu/Cu^{2+}) = 0.34579 \text{ V}$

理论值 (20°C时) 为 $0.34182 \text{ V}^{[1]}$, 相对误差为 1.16 %.

3. 电池(5)的电动势

电池(5): $Zn|ZnSO_4(0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})||CuSO_4(0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})|Cu$

3.1 电池电动势的计算值可以通过1、2的实验值相加得到, 为 1.10405 V

3.2 电池电动势的实验值直接测得, 为 1.10411 V

3.3 电池电动势的理论值可通过锌、铜的标准电极势来计算:

根据Zn-Cu电池的结构可知

$$\epsilon = \epsilon_{right} - \epsilon_{left} = \epsilon^{\theta}(Cu/Cu^{2+}) + \frac{RT}{nF} \ln a(Cu^{2+}) - (\epsilon^{\theta}(Zn/Zn^{2+}) + \frac{RT}{nF} \ln a(Zn^{2+}))$$

化简得到

$$\epsilon = \epsilon^{\theta}(Cu/Cu^{2+}) - \epsilon^{\theta}(Zn/Zn^{2+}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Cu^{2+})}{a(Zn^{2+})}$$

方程中的 ϵ^{θ} 均为理论值 (theoretical value).

$$\text{其中 } \frac{a(Cu^{2+})}{a(Zn^{2+})} = \frac{\gamma(Cu^{2+}) \times c(Cu^{2+})}{\gamma(Zn^{2+}) \times c(Zn^{2+})}, n = 2, F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}, T = 293.15 \text{ K}, R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

代入数据计算得 $\epsilon_{Zn-Cu} = 1.10481 \text{ V}$

计算值和实验值的相对误差为 0.0543 ‰, 计算值和理论值的相对误差为 0.0638 %.

4. 微溶盐AgCl的溶度积和溶解度

根据电池结构, 有

$$\epsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2(Ag^+)}{a_1(Ag^+)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_2 c_2}{\gamma_1 c_1}$$

令 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$ 溶液中 Ag^+ 的活度为 $a(Ag^+)$, 又因为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ 的平均离子活度系数为 0.902, 上式化简为

$$\epsilon = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a(Ag^+)}{0.092 \times 0.01}$$

由于氯化银活度积 $K_{sp} = a(Ag^+) \cdot a(Cl^-)$, 代入上式得

$$\epsilon = \frac{RT}{F} \ln(0.902 \times 0.01) - \frac{RT}{F} \ln K_{sp} + \frac{RT}{F} \ln a(Cl^-)$$

所以

$$\lg K_{sp} = \lg(0.902 \times 0.01) + \lg(0.901 \times 0.01) - \frac{\epsilon F}{2.303RT}$$

因为 $AgCl$ 在水中的溶解度极小, 可以认为 $\gamma(Ag^+) = \gamma(Cl^-) \approx 1$, 因此活度积可以看成溶度积, 所以

$$K_{sp} = [c(Ag^+)/c^\theta]^2 = [c(Cl^-)/c^\theta]^2$$

因此 $AgCl$ 在水中的的溶解度为 $\sqrt{K_{sp}c^\theta}$. 代入数据计算得, $K_{sp} = 1.946 \times 10^{-10}$, 溶解度为 $1.395 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

summary table

electrodes	ϵ	ϵ^θ	ϵ_{theory}	error	
Zn	1.05759	-0.75745	-0.76218	0.621%	
Cu	0.04646	0.34579	0.34182	1.16%	
electrodes	ϵ	$\epsilon_{compute}$	ϵ_{theory}	error_1	error_2
Zn-Cu	1.10411	1.10405	1.1048	0.0638%	0.0543‰
	ϵ	K_{sp}	solubility		
Ag	0.32699	1.946×10^{-10}	1.395×10^{-5}		

参考文献

[1]: W. M. Haynes, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition* (Internet Version 2016), CRC Press.