

孙肇远 PB22030708, Oct. 2024
University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui, China

1. 引言

本实验旨在利用对消法测定电池电动势, 并计算电池反应的热力学函数.

对于带电系统的化学反应, 电化学势平衡取代化学势平衡, 电能与 Gibbs 自由能之和取极小值:

$$\delta(G + n\mathcal{F}\phi) = 0 \implies \quad [1]$$

$$\phi = \phi^\circ + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln a, \quad [2]$$

对于



化学反应, 有

$$E = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a[\text{Ag}^+]_1}{a[\text{Ag}^+]_2} \quad [4]$$

$$= \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a[\text{Ag}^+]a[\text{Cl}^-]}{K_{\text{sp}}}. \quad [5]$$

对于电路, 分压绝对值相等大小相反者, 体系无电流, 即为对消法.

2. 实验

2.1. 实验过程

制备电极和盐桥, 并配置电解液.

在恒温水浴中放入电解液.

标定电位差计, 联通电极并测量.

3. 结果与讨论

3.1. 数据图表

电极材质: 负; 正	Cu; Ag	Ag-AgCl; Ag			
温度/°C	30	30	35	40	45
电动势/mV	447.778	529.779	527.649	525.317	522.879
	448.020	529.674	527.548	525.208	522.836
	447.970	529.613	527.481	525.118	522.811

Table 1. 对消电动势实验记录数据

可得

电极材质: 负; 正	Cu; Ag	Ag-AgCl; Ag			
温度/°C	30	30	35	40	45
算术平均电动势/mV	447.923	529.689	527.559	525.214	522.842

Table 2. 平均对消电动势

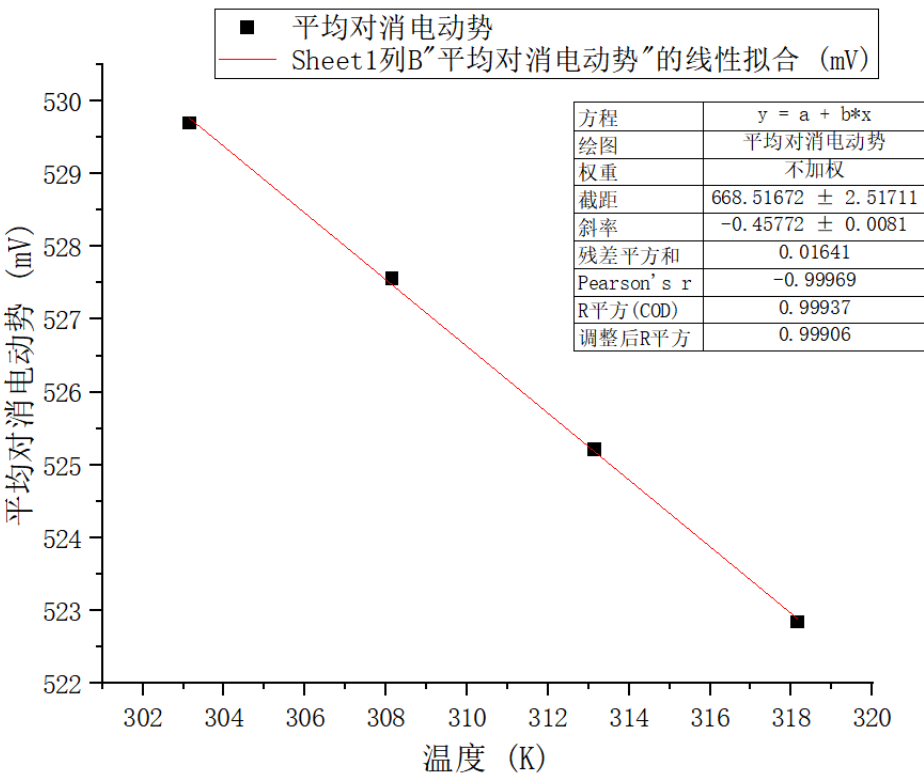


Fig. 3. Ag-AgCl; Ag 电池的 $E - T$ 拟合曲线

解析式为

$$E = 668.517 - 0.4577T. \quad [6]$$

3.2. 数据分析与结果讨论

Cu; Ag 电池

对于 0.1 M CuCl₂(aq), 0.1 M AgNO₃(aq):

$$\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \phi^\ominus + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln[\text{Cu}^{2+}] = 0.31182, \quad [7]$$

$$\phi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \phi^\ominus + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln[\text{Ag}^+] = 0.73945, \quad [8]$$

$$E_{\text{理论值}} = 0.42763, \quad [9]$$

$$\varepsilon = \frac{0.44792 - 0.42763}{0.42763} = 4.7\%. \quad [10]$$

AgCl 溶度积常数计算

使用 $T = 303.15$ K 数据:

$$E = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{\gamma_{\pm}[\text{Ag}^+][\text{Ag}^+]\gamma_{\pm}[\text{Cl}^-][\text{Cl}^-]}{K_{\text{sp}}}, \quad [11]$$

$$K_{\text{sp}} = 8.838\text{e} - 12 \text{ M}^2. \quad [12]$$

热力学函数计算

将电势标准化:

$$E^\ominus = E + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{1}{a[\text{Ag}^+]a[\text{Cl}^-]} = 668.517 - 0.4577T + 0.4460T = 668.517 - 0.0117T, \quad [13]$$

$$\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^\ominus = z\mathcal{F} \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p = -1.128 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad [14]$$

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^\ominus - T\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}^\ominus = -z\mathcal{F}E^\ominus \implies \quad [15]$$

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^\ominus = -z\mathcal{F}E^\ominus[T = 0] = -64502 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad [16]$$

$$\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^\ominus = -z\mathcal{F}E^\ominus[T = 303.15] = -64160 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad [17]$$

3.3. 误差分析讨论

本实验测得各项数据精度均较差, 可能很大一部分源于自身设备问题.

而同时在计算热力学量过程中具有错误, 难以避免反应发生使得活度系数与浓度都并非理论值.

3.4. 实验体会与认识

4. 附件

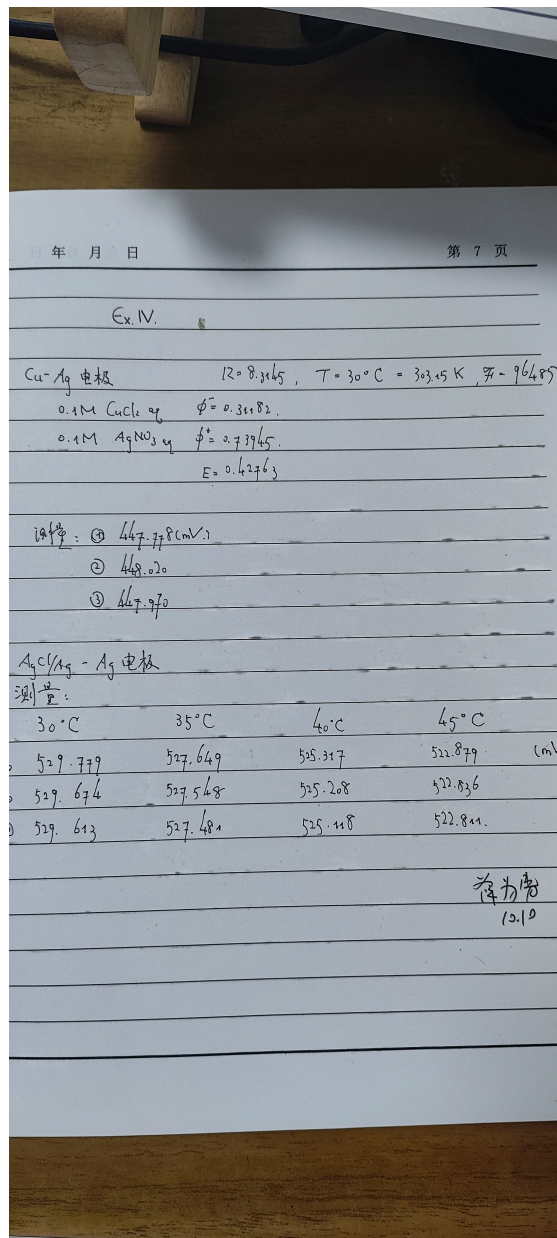


Fig. 4. 手记原始数据