



# 浙江大学物理化学实验

## 原电池电动势的测定及其应用

### 实 验 报 告

参加学生：叶青杨（3210100360）

指导老师：方文军

浙江大学化学实验教学中心

2023年11月2日

# 原电池电动势的测定及其应用

叶青杨 (3210100360), 指导教师: 方文军

## 一、原理

电极的能斯特方程:

$$E = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_i^n [Re_i]^{a_i}}{\prod_i^m [Ox_i]^{b_i}}$$

电池的热力学参数可以通过电池的电动势计算得到

$$\Delta_r G_m = -zFE$$

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

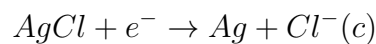
$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m$$

$$E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K^\ominus$$

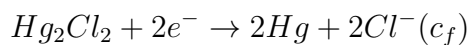
实验通过补偿法测定原电池的电动势, 用一个方向相反但是数值相同的电动势与待测电池的电动势比较, 使经过待测电路的电路中电流趋于零, 这是与待测电池比较的电动势就等于该电池的电动势  $E$ 。电路部分略。

### 电池 1:

正极

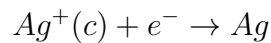


负极

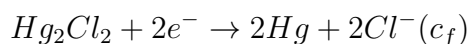


### 电池 2:

正极

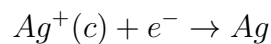


负极

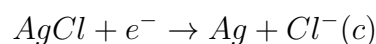


### 电池 3:

正极

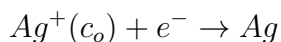


负极

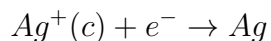


## 电池 4:

正极



负极



## 1 试剂与仪器

### 1.1 试剂

0.100 mol · L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub> 溶液; 0.200 mol · L<sup>-1</sup> KCl 溶液

### 1.2 仪器

UJ-25 型高电势直流电位差计; 见六级; 惠斯通标准电池; 工作电源; 导线; 饱和甘汞电极; 银/氯化银电极; 银电极; 50 mL 棕色瓶; 1000 mL 容量瓶; 50 mL 酸式滴定管; 洗瓶; 废液杯; 0# 砂纸; 恒温槽; 饱和硝酸钾盐桥

## 二、实验

### 2 实验步骤<sup>[1]</sup>

#### 1. 制备电极 (略)

#### 2. 制备盐桥

琼胶: KNO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O=1.5: 20: 50 (质量比) 加入锥形瓶, 热水浴加热溶解, 用滴管加入干净 U 形管中, 不留气泡, 冷却后备用

#### 3. 电动势测定

(1) 配置 0.0100、0.0300、0.0400、0.0700、0.0900 mol · L<sup>-1</sup> 梯度的 AgNO<sub>3</sub> 溶液 50mL

配置 0.0100、0.0300、0.0400、0.0700、0.0900 mol · L<sup>-1</sup> 梯度的 KCl 溶液 100mL

(2) 根据补偿法原理连接好电路

(3) 读取温度, 根据温度校正惠斯通标准电极电动势

$$E/V = 1.018625 - [39.94(t/^\circ\text{C} - 20) + 0.929(t/^\circ\text{C} - 20)^2 - 0.0090(t/^\circ\text{C} - 20)^3 + 0.00006(t/^\circ\text{C} - 20)^4] \times 10^{-6}$$

在调整好补温度补偿后, 在 N 档下, 调节工作电流, 直到检流计归零

(4) 在未知 1 档下, 按照电池组成组装电池, 在 X1 档位下测定电动势平行 3 次

#### 4. 不同温度下原电池电动势测定

在第三组电池中选择  $0.0900\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  测定至少 5 个温度的电动势  
实验结束。盐桥归为，其他仪器复原，检流计短路保护  
使用 python 处理实验数据和绘图

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 实验一

室内气温：27.0°C 室内气压：102.50kPa

校正后的  $E_n = 1.018303\text{ V}$

在水浴温度为 25.39 摄氏度下，测定的数据和处理如下：

表 1 实验得到的原始数据

浓度/ $\text{mol}^{-1}$	0.0100	0.0300	0.0500	0.0700	0.0900
$E_1/\text{V}$	0.105700	0.082200	0.068220	0.058800	0.053350
	0.106500	0.082000	0.068550	0.059500	0.053550
	0.106800	0.082020	0.068560	0.059710	0.053560
$E_2/\text{V}$	0.395600	0.425000	0.436400	0.444020	0.448400
	0.397800	0.424900	0.436400	0.443810	0.448020
	0.397900	0.424990	0.435900	0.443820	0.448010
$E_3/\text{V}$	0.326600	0.355400	0.376400	0.392400	0.402100
	0.327500	0.355500	0.376300	0.392800	0.401600
	0.328000	0.355600	0.376200	0.393100	0.401400
$E_4/\text{V}$	0.061100	0.028773	0.019000	0.009900	0.009940
	0.059110	0.028860	0.018950	0.010210	0.009300
	0.058300	0.028892	0.018920	0.010130	0.009200

表 2 电池 1

浓度/ $\text{mol}^{-1}$	0.0100	0.0300	0.0500	0.0700	0.0900
$E/\text{V}$	0.106333	0.082067	0.068443	0.059337	0.053420
$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$	0.3475	0.3233	0.3096	0.3005	0.2946
$a(\text{Cl}^-)$	0.0100	0.0300	0.0500	0.0700	0.0900
$\lg a(\text{Cl}^-)$	-2.00	-1.52	-1.30	-1.15	-1.05

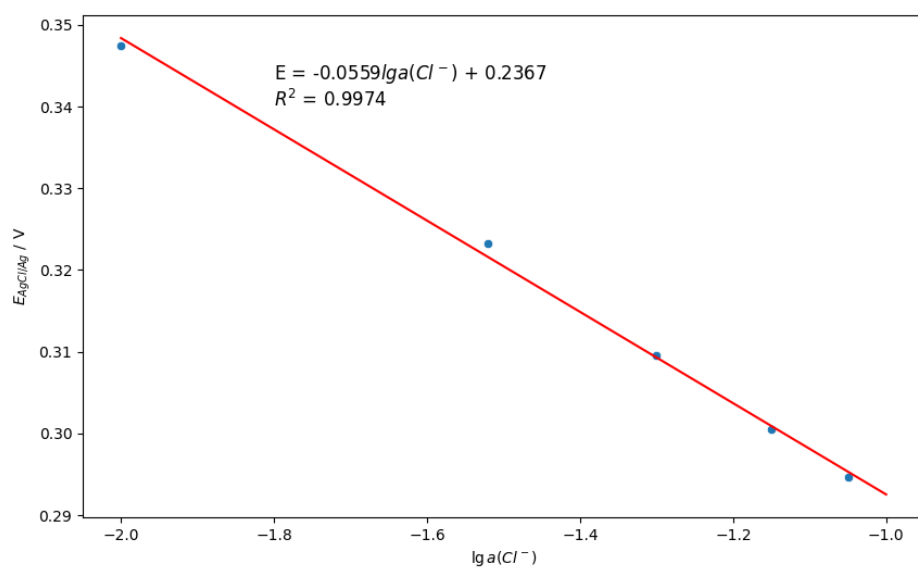


图 1 电池 1 的拟合图像

表 3 电池 2

浓度/ $\text{mol}^{-1}$	0.0100	0.0300	0.0500	0.0700	0.0900
$E/V$	0.397100	0.424933	0.436233	0.443883	0.448143
$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$	0.6383	0.6661	0.6774	0.6851	0.6893
$a(\text{Ag}^+)$	0.0100	0.0300	0.0500	0.0700	0.0900
$\lg a(\text{Ag}^+)$	-2.00	-1.52	-1.30	-1.15	-1.05

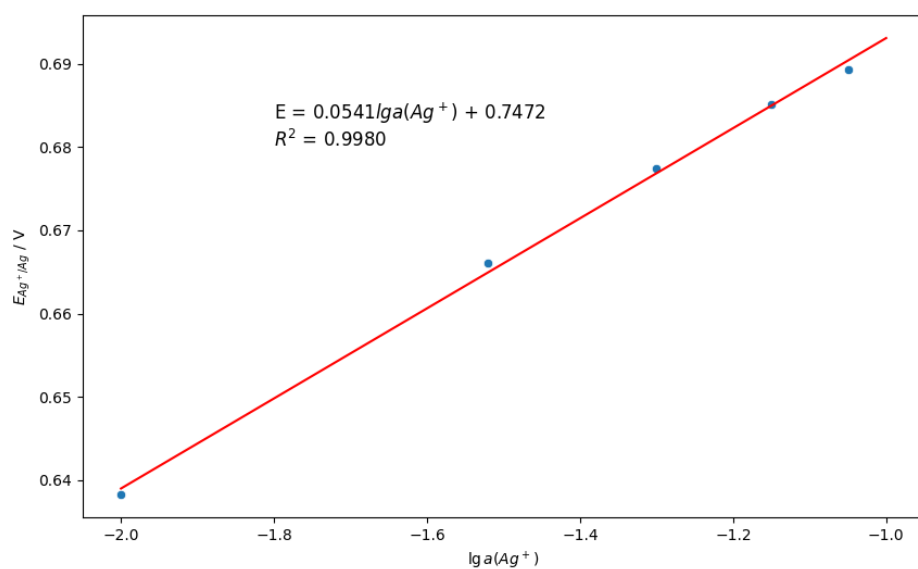
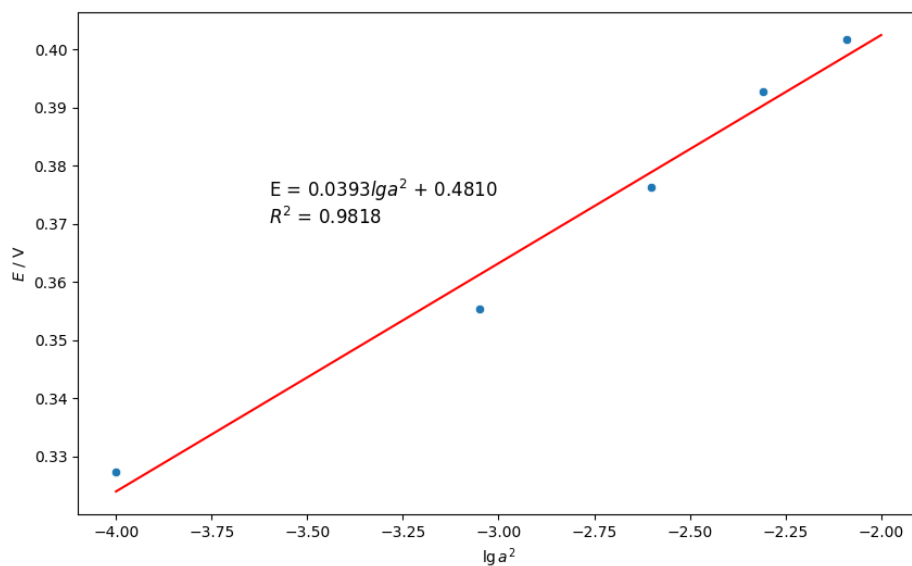


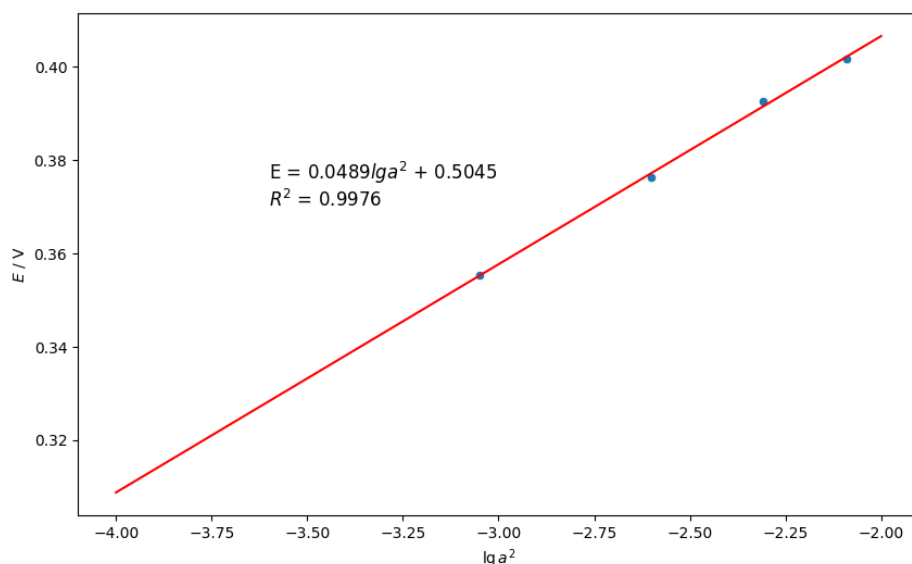
图 2 电池 2 的拟合图像

表 4 电池 3

浓度/ $\text{mol}^{-1}$	0.0100	0.0300	0.0500	0.0700	0.0900
$E/\text{V}$	0.327367	0.355500	0.376300	0.392767	0.401700
$a$	0.0100	0.0300	0.0500	0.0700	0.0900
$\lg a^2$	-4.00	-3.05	-2.60	-2.31	-2.09



(1) 保留第一个点的拟合图像



(2) 除去第一个点的拟合图像

图 3 电池 3 的拟合图像

我们发现对于电池 3，第一个点的偏差过大，可以考虑舍去  
根据电池 1,2 结果计算得到的电池 3 的标准电动势为  $0.7472\text{V} - 0.2367\text{V} = 0.5105\text{V}$

根据电池 3 电动势数据外推得到的标准电动势为 0.4810V，在去除第一个点后，为 0.5045V

根据公式

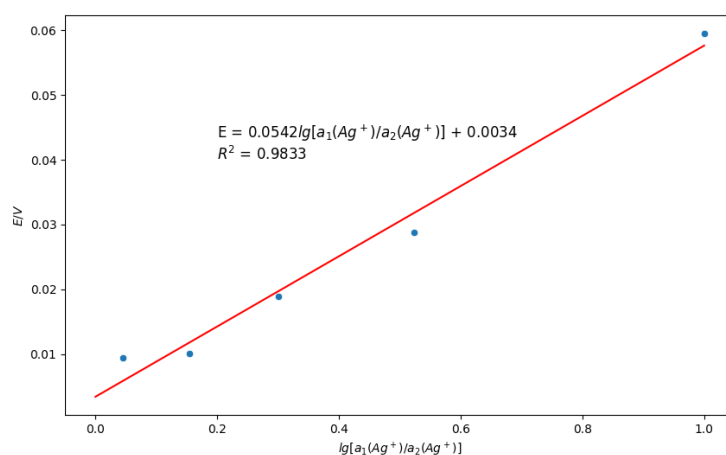
$$E_{AgCl/Ag}^{\ominus} = E_{Ag^+/Ag}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{K_{sp}}$$

计算得到  $K_{sp} = 2.4 \times 10^{-9}$

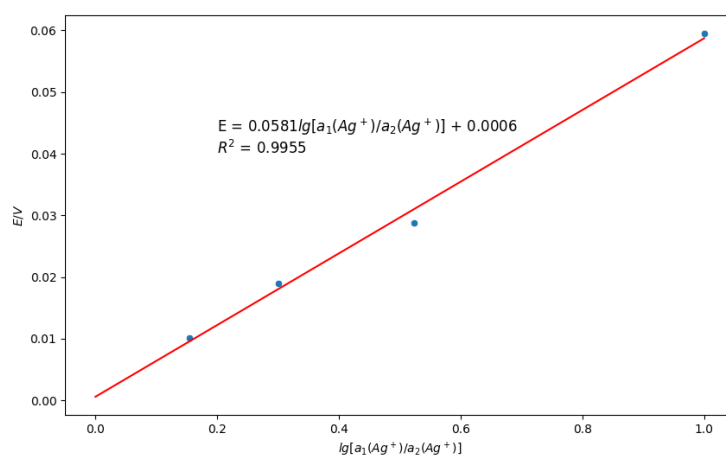
查询数据，25 摄氏度的标准数据为  $1.77 \times 10^{-10}$ ，相差一个数量级，在电动势上的差距约为 0.067V

表 5 电池 4

浓度/ $mol^{-1}$	0.0100	0.0300	0.0500	0.0700	0.0900
$E/V$	0.059503	0.028841	0.018957	0.010080	0.009480
$a_1(Ag^+)$	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
$a_2(Ag^+)$	0.0100	0.0300	0.0500	0.0700	0.0900
$lg[a_1(Ag^+)/a_2(Ag^+)]$	1.00	0.523	0.301	0.155	0.0458



(1) 保留最后一个点的拟合图像



(2) 除去最后一个点的拟合图像

图 4 电池 4 的拟合图像

我们发现对于电池 4，最后一个点的偏差过大，可以考虑舍去  
 拟合曲线的截距理论上为 0，由于液接电势（超电势）的存在和测量误差等因素，故不为 0，斜率在理论上为  $RT \ln 10/F \approx 0.05926$ ，实验上为 0.0591（除去最后一个点），较为接近

表 6 电池 3 (0.0900M) 随温度变化的电动势

温度/°C	电动势/V
	0.402100
25.39	0.401600
	0.401400
30.00	0.399900
	0.399800
	0.399710
35.00	0.397570
	0.397600
	0.397300
40.00	0.394850
	0.394630
	0.394600
45.00	0.391300
	0.391100
	0.391040

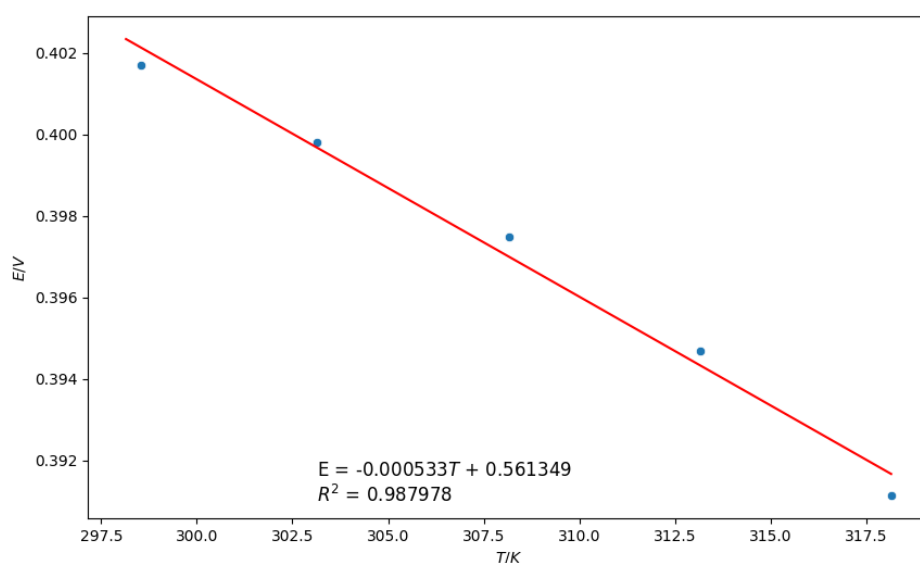


图 5 电池 3 (0.0900M) 电动势与温度的图像



$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \text{ 为 } -0.000533$$

$$\Delta_r S_m = -51.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

表 7 计算得到的不同温度下的电池 3 (0.0900M) 的热力学函数

温度/°C	$\Delta_r S_m / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta_r G_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r H_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
25.39		-38.76	
30.00		-38.57	
35.00	-51.4	-38.35	-54.1
40.00		-38.08	
45.00		-37.74	

本次实验理应对各个体系进行活度校正，才能得到更正确的计算结果，在上述的计算中我们认为溶液均较稀，假设了活度系数均为 1。

#### 四、参考文献

- [1] 王国平，张培敏，王永尧. 中级化学实验 [M]. 北京: 科学出版社, 2017.