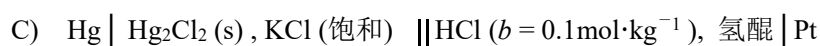
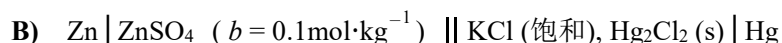
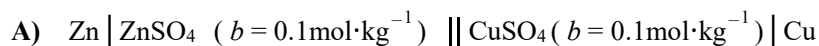


电池电动势的测定

一、实验目的

1、了解补偿法原理；掌握电势差计的使用；

2、测定下列三组电池的电动势：



二、实验原理(补偿法原理)

电化学中关心的是可逆电池的电动势，因而要求测量过程中通过的电流无限小，补偿法就是通过在外部电路上加上一个大小相等，方向相反的电势差与原电池相抗衡，达到测量回路中电流 $I \rightarrow 0$ 的目的。其线路示意图见图 1。

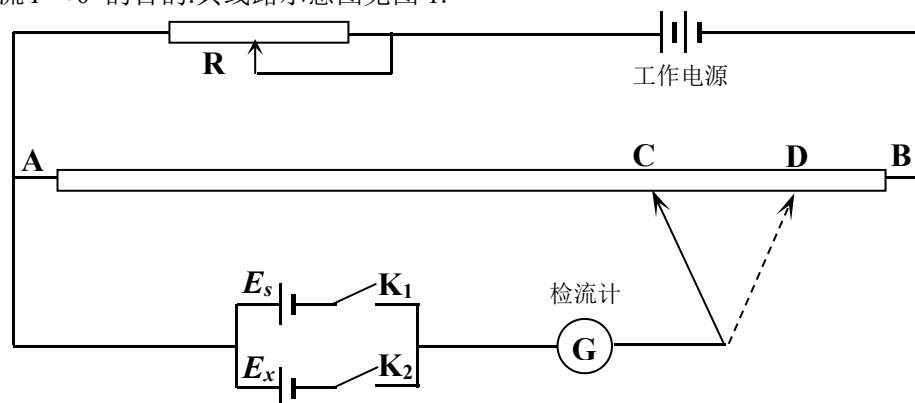


图 1 补偿法原理图

测电动势用的仪器称为电位差计，其主要部件为阻值精确且均匀电阻，(图 1 中的 AB 段)。

测量时接通 K_2 ，即将待测电池 E_x 接入电路，然后移动接头，若移至 C 处时检流计 G 上显示电流 $I \rightarrow 0$ 则表明 AC 段上的压降等于待测电池 E_x 的电动势，由仪器可读出其电势差的数值。但电势差的数值不仅决定于电阻，而且与流经电路的电流大小有关，而仪器使用时实际的电流大小是不定的，这样对仪器刻度数值的可靠性就带来了问题。为此电位差计在测量 E_x 前必须对其读数进行校准 —— 仪器标准化。

进行仪器标准化时接通 K_1 ，即将标准电势差 ($E_s = 1.0000\text{V}$) 接入电路，移动接头至 D 处，然后调节可变电阻 R 至检零指示 G 上显示电流 $I \rightarrow 0$ ，表明 AD 段上的压降等于标准电势差 E_s ，即仪器的标准化是调节电流，或者说是校正仪器读数。

三、仪器与试剂



3.1 仪器：SDC—II数字电位差综合测试仪；甘汞电极，铂电极，铜电极，锌电极各一支；
金相砂纸；U形玻璃管；100 mL 烧杯 4 个

3.2 试剂 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ CuSO}_4$ ； $0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ ； $0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ HCl}$ ；
饱和 **KCl**； 琼脂.

4. 实验步骤

4.1 制作盐桥：取琼脂 **3 g**，饱和 **KCl 100 mL** 加热至完全溶解，趁热将此溶液装入 U 形玻璃管中，静置固化后即可使用.

4.2 处理 Cu、Zn 电极：先用金相砂纸除去电极表面的氧化物，用蒸馏水冲洗擦干，并用纸吸干备用。

4.3 仪器标准化：

(1) 打开仪器开关，将测量选择旋钮旋至“内标”

(2) 调节电位旋钮至电位指示为：**1.00000 V**

(3) 按“采零”键至检零指示为：**0.000 V**

4.4 测量电池电动势 E

(1) 取 **100mL** 烧杯 **2** 个，分别装入半杯 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ CuSO}_4$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ ，分别插入 **Cu** 电极和 **Zn** 电极，中间架以盐桥，即构成铜—锌电池.

(2) 将电池接入测量端

(2) 将测量选择旋钮旋至“测量”

(3) 由大到小依次调节电位旋钮至检零指示为**0.000** 时记录电位指示的读数即为待测电池的

电动势

(4) 重复上述 4.3, 4.4 步骤, 记录第二次数据

(5) 更换电极重复以上操作测量另两个电池的电动势.

其中甘汞电极— $\text{KCl}(\text{饱和}), \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}$, 将甘汞电极置于饱和 KCl 溶液中即可;

其中氢醌电极— $\text{HCl}(b = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}), \text{氢醌} | \text{Pt}$, 将铂电极置于溶有少量氢醌的 $\text{HCl}(b = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ 溶液中即可.

❖ 实验完毕拆除线路; 将饱和甘汞电极放回饱和 KCl 溶液中保存; 实验用 KCl 倒入回收瓶, 清洗电极和烧杯, 整理仪器及桌面。

6. 实验数据处理:

6.1 计算各电极的电极电势 $E(\text{电极})$.

(1) 锌电极

$$\begin{aligned} E_1 &= E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Zn}^{2+}) \\ &= E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\gamma(\text{Zn}^{2+}) \cdot \frac{b(\text{Zn}^{2+})}{b^\theta} \right) \end{aligned}$$

(2) 铜电极

$$\begin{aligned} E_2 &= E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cu}^{2+}) \\ &= E^\theta(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\gamma(\text{Cu}^{2+}) \cdot \frac{b(\text{Cu}^{2+})}{b^\theta} \right) \end{aligned}$$

式中: $b^\theta = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$$\gamma(\text{Zn}^{2+}) \approx \gamma(\text{ZnSO}_4) \quad \text{及} \quad \gamma(\text{Cu}^{2+}) \approx \gamma(\text{CuSO}_4)$$

可查《物理化学》下册 P.16 表 7.4.1

(3) 甘汞电极

参见《物理化学》下册 P.35

$$E(\text{饱和甘汞}) = (0.2410 - 7.6 \times 10^{-4}(t/^\circ\text{C} - 25)) \text{ V}$$

(4) 醌氢醌电极

参见《物理化学》下册 P.36 ~ 37

$$\begin{aligned} E(\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}) &= E^\theta(\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}) + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) \\ &= E^\theta(\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\gamma(\text{H}^+) \cdot \frac{b(\text{H}^+)}{b^\theta} \right) \\ &= 0.6993 \text{ V} + \frac{RT}{F} \ln \left(\gamma(\text{H}^+) \cdot \frac{b(\text{H}^+)}{b^\theta} \right) \end{aligned}$$

式中： $\gamma(\text{H}^+) \approx \gamma(\text{HCl})$ 可查《物理化学》下册 P.16 表 7.4.1

6.2 计算各电池的电动势： $E = E_+ - E_-$

6.3 计算实验数据的相对误差

电 池	$E_{\text{实验}} / \text{V}$	$E_{\text{理论}} / \text{V}$	$\Delta E / E_{\text{理论}}$
A			
B			
C			