

吉祥

# 原电池电动势的测定及其应用



# 一、实验目的

- (1) 掌握电位差计的测量原理和正确使用方法。
- (2) 学会一些电极的制备和处理方法。
- (3) 测定Cu-Zn电池的电动势和Cu、Zn电极的电极电势。



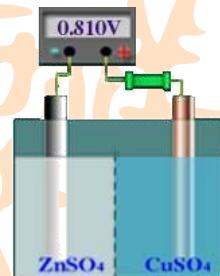
# 实验七十九 原电池电动势的测定及其应用

## 预习提问

- 1、为什么要用对消法测定电动势，是什么原理？
- 2、铜电极制备时为何要电镀铜？
- 3、锌电极制备时为什么要使锌汞齐化？
- 4、电动势测定实验中，原电池的电极接反会有什么结果？
- 5、电动势测定实验中， $E_x$ 、 $E_n$ 、 $E_w$ 中任一不通（断路）会有什么结果？
- 6、制备电极时为什么电极的虹吸管内（包括管口）不能有气泡？
- 7、如何判断所测量的电动势为平衡电势？

## 二、实验原理

### 1、原电池电动势的测定



**电池电动势**是通过原电池电流为零(即电池反应达平衡)时的**电池电势**,用 $E$ 表示,单位为伏特。由于电动势的存在,当外接负载时,原电池就可对外输出电功。

能否用伏特计来测量 $E$ ?

$$E_X = U + IR_{\text{内}} \quad I \rightarrow 0, U \rightarrow E_X$$

电池与伏特计接通后有电流通过,在电池两极上会发生极化现象,使电极偏离平衡状态。另外,电池本身有内阻,伏特计所量得的仅是不可逆电池的端电压。因此电池电动势不能直接用伏特计来测定。

利用**电位差计**可在电池无电流(或极小电流)通过时测得其两极间的电势差,即为该电池的平衡电动势。

## 二、实验原理

**电位差计**是根据**补偿法**(或称**对消法**)测量原理设计的一种平衡式电压测量仪器。其工作原理是在待测电池上**并联**一个**大小相等，方向相反的外加电势**，这样待测电池中就没有电流通过，外加电势差的大小就等于待测电池的电动势。如图1所示。

- $E_w$ ——工作电源;
- $E_n$ ——标准电池;
- $E_x$ ——待测电池;
- $r$ ——调节电阻;
- $R_x$ ——待测电池电动势补偿电阻;
- $R_n$ ——标准电池电动势补偿电阻;
- $K$ ——转换电键;
- $G$ ——检流计

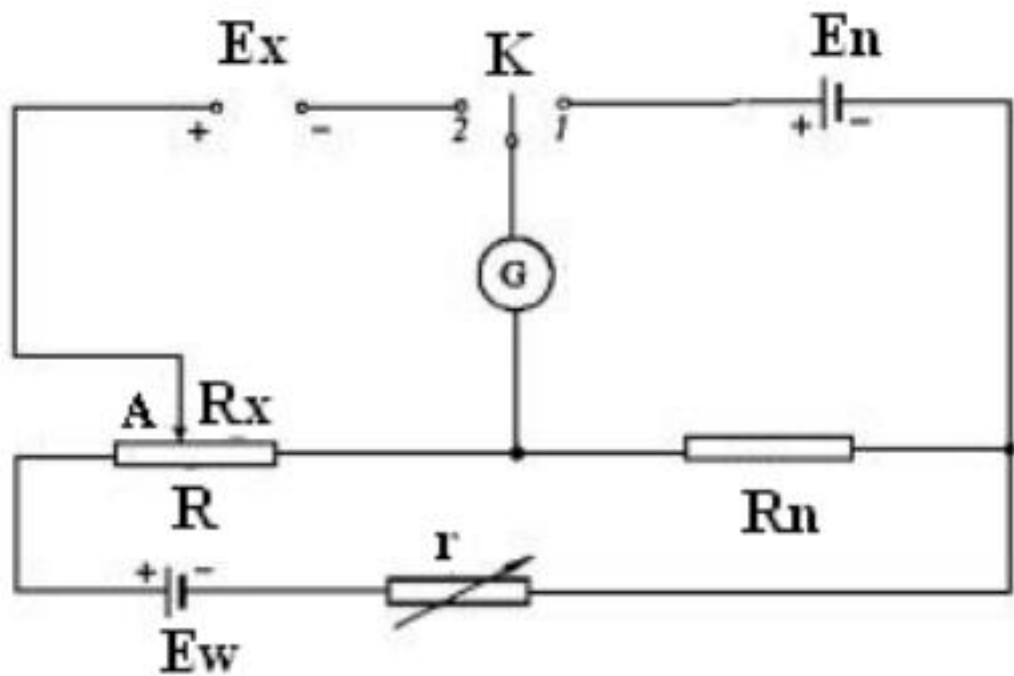


图 79-1 电位差计工作原理图

## 二、实验原理

如图所示，电位差计有工作、标准、测量三条回路。

### 1) 校准工作电流 $I_W$

开关 $K$ 打向1，预先调好标准回路中的标准电阻 $R_n$ ，调节工作回路的电阻 $r$ 至检流计无电流通过，工作电流 $I_W$ 就已被确定。

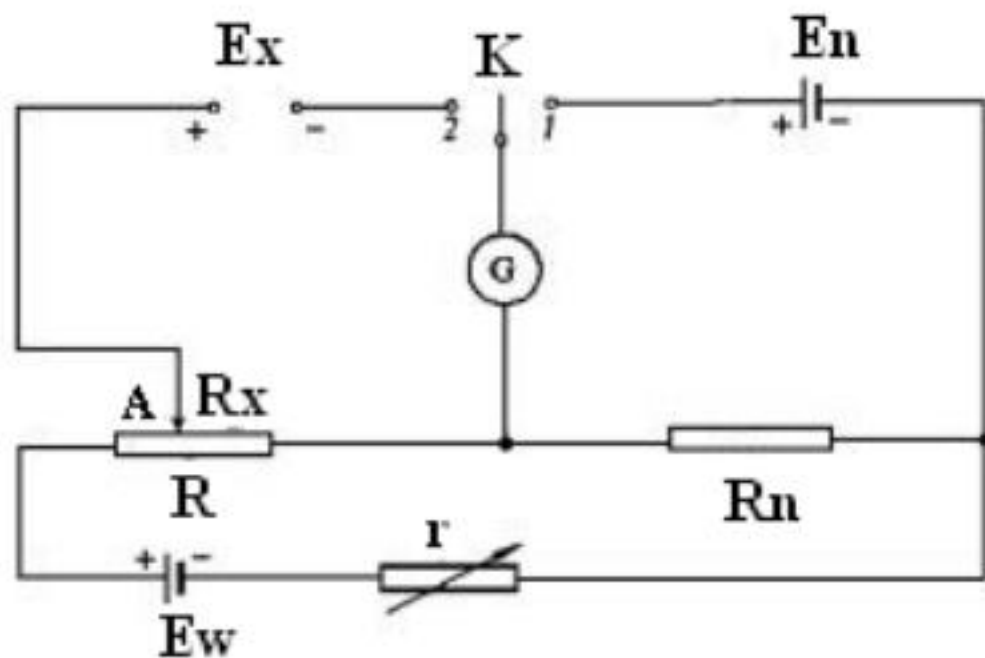


图 79-1 电位差计工作原理图

$$E_n = I_W R_n \quad I_W = \frac{E_n}{R_n}$$

## 二、实验原理

如图所示，电位差计有工作、标准、测量三条回路。

### 2) 测量未知电池电动势 $E_W$

开关  $K$  打向 2，调节测量回路的电阻  $R_X$  至检流计无电流通过，此时  $I R_X$  与被测电池电动势对消。

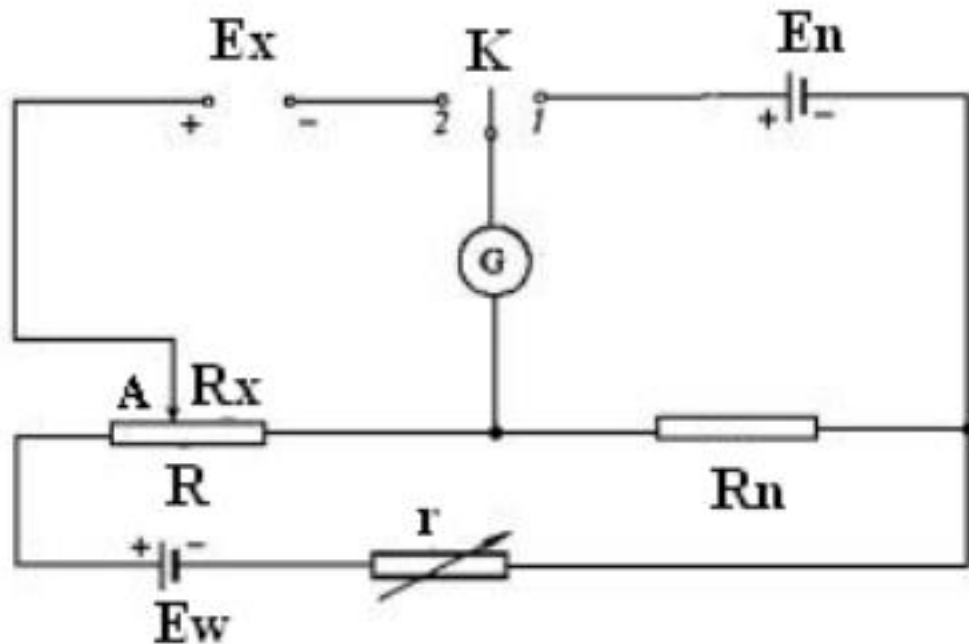


图 79-1 电位差计工作原理图

$$E_X = I_W R_X \quad E_n = I_W R_n \quad I_W = \frac{E_n}{R_n} \quad E_X = E_N \frac{R_X}{R_N}$$

## 二、实验原理

### 3、原电池电动势的理论计算



电池总反应为： $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+}(\alpha(\text{Cu}^{2+})) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\alpha(\text{Zn}^{2+})) + \text{Cu}$

$$E = \varphi_+ (\text{右, 还原电势}) - \varphi_- (\text{左, 还原电势})$$

$$E = E^\theta - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha(\text{Zn}^{2+})}{\alpha(\text{Cu}^{2+})}$$

$$\alpha(\text{Zn}^{2+}) = \gamma_{\pm} m_1 \quad \alpha(\text{Cu}^{2+}) = \gamma_{\pm} m_2$$



# 四、实验步骤（参看微信公众号）

## 1、电极制备

电极的制备方法

表面氧化层的去除

去油  
机械打磨

酸洗

铜电极

$\text{HNO}_3$

锌电极

$\text{H}_2\text{SO}_4$

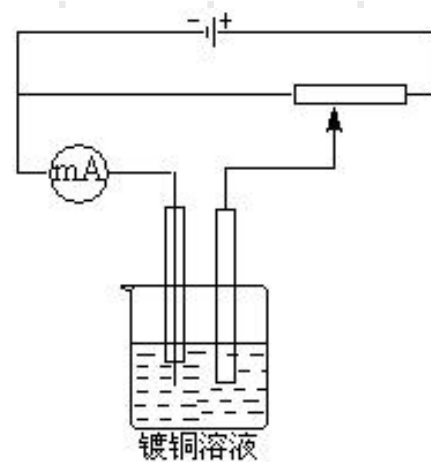
表面修饰

铜电极

电镀

锌电极

汞齐化



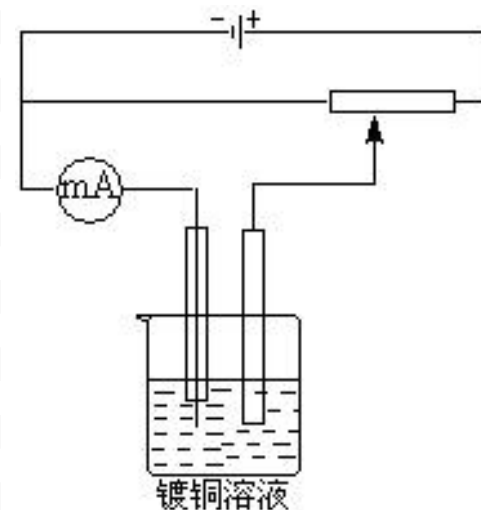
电镀铜装置

## 电极制备注意事项：

- 1) 手指不要触摸电极
- 2) 时间控制： 酸洗时间、汞齐化时间
- 3) 各实验步骤间注意用自来水及去离子水清洗
- 4) 注意避免新鲜表面被空气氧化
- 5) 电镀电流密度及时间的控制

控制原则：

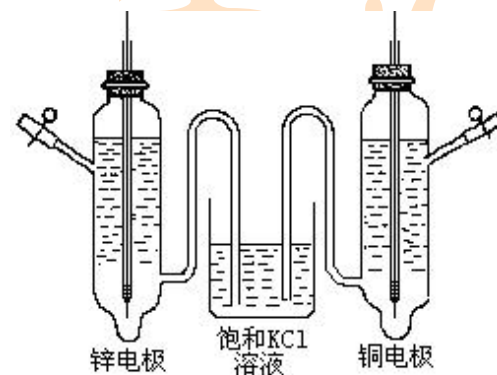
镀层呈粉红色、有金属光泽



电镀铜装置

# 四、实验步骤

## 2、电池组合



Cu-Zn 电池装置

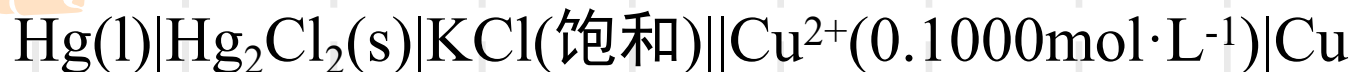
将饱和KCl溶液注入50mL小烧杯中作为盐桥，得  
电池1：



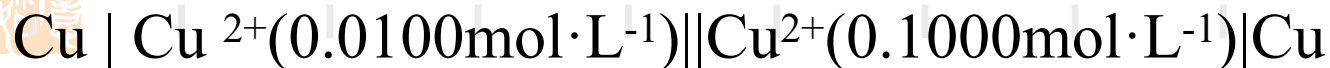
电池2：



电池3：



电池4：

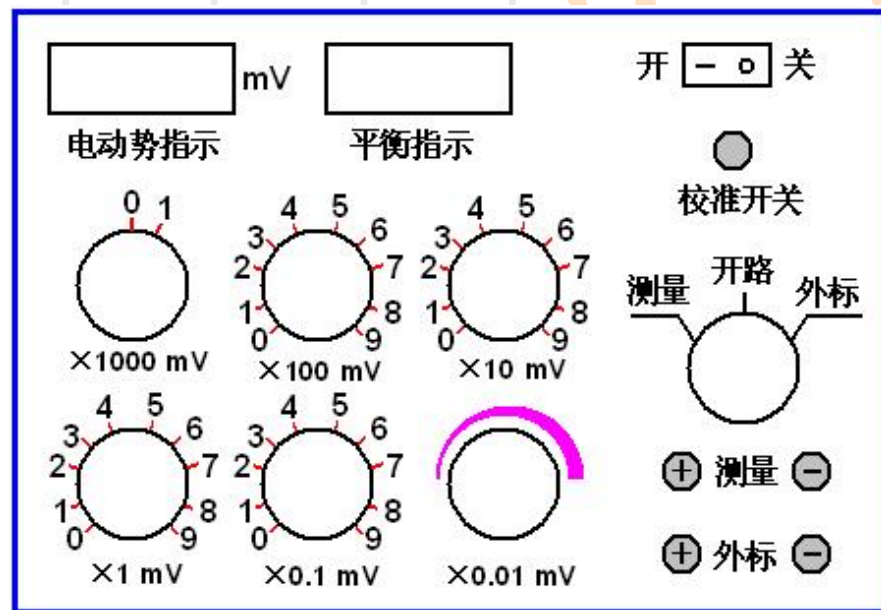


ZD-WC数字式电子电位差计

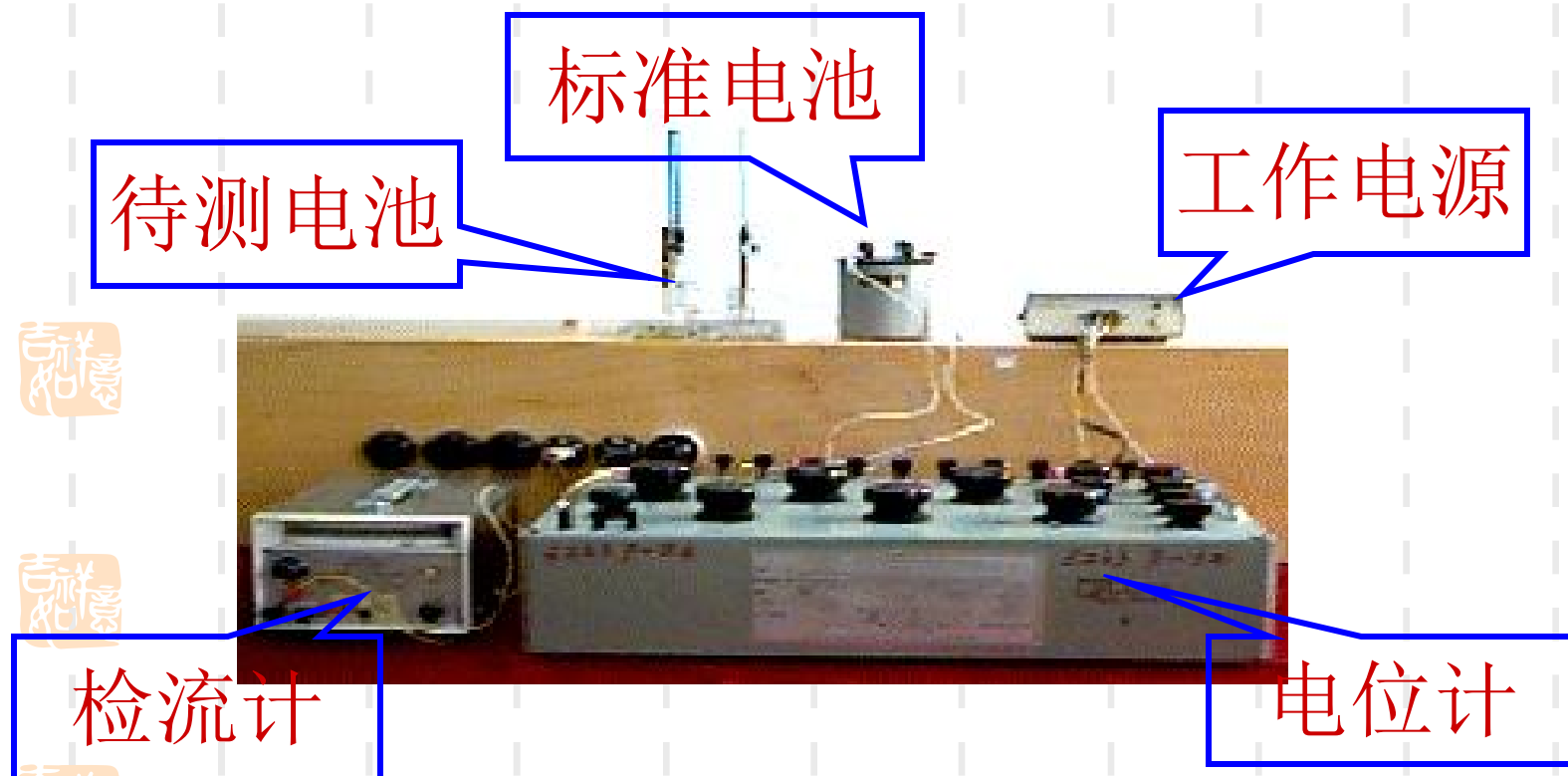


南京多助科技发展有限公司





# 对消法测电动势的实验装置





## 四、实验步骤

### 3、电动势测定

1) 根据Nernst公式计算实验温度下电池1、2、3、4的电动势理论值。

2) 正确接好测量电池1的线路。用SDC数字电位差计测量电池1的电动势。每隔2分钟测一次，共测三次，偏差小于 $\pm 0.5\text{mV}$ ，可认为已达平衡，其平均值就为该电池的电动势。

3) 同法，用SDC数字电位差计测量电池2、3、4的电动势，要测至平衡时为止。

4) 测量完毕后，倒去小烧杯的溶液，洗净烧杯。饱和甘汞电极用去离子水淋洗后，浸入饱和氯化钾溶液中保存。



## 五、注意事项

- (1) 为使极化影响降到最小，测量前可初步估算被测电池的电动势大小，以便在测量时能迅速找到平衡点。
- (2) 测量电池电动势时，在对消点前，测量回路有电流通过，在测量过程中不能使测量回路一直连通，应接通一下调一下，直至平衡。
- (3) 为判断所测量的电动势是否为平衡电势，可在约15 min内等间隔地测量7~8个数据。若这些数据是在平均值附近摆动，偏差小于 $\pm 0.5 \text{ mV}$ ，则可认为已达平衡，并取最后三个数据的平均值作为该电池的电动势。
- (4) 盐桥不能完全消除液接电势，一般仍剩余1~2mV，所以测得结果只能准至mV。



## 五、注意事项

(5) 电极管装液前，需要用少量的电解质溶液淋洗，以确保浓度的准确性，装液后要检查是否漏液和电路是否畅通，特别是电极的虹吸管内不能有气泡。

(6) 实验结束后，应将电极管内溶液倒掉，以防止对电极腐蚀。

(7) 使用饱和甘汞电极，要防止溶液倒流入甘汞电极中。甘汞电极和盐桥中应保留少量氯化钾晶体，使溶液处于饱和状态。

(8) 标准电池在搬动和使用时，不要使其倾斜和倒置，要放置平稳。接线时正接正、负接负，两极不允许短路。

## 六、数据记录和处理

室温：\_\_\_\_\_ 气压：\_\_\_\_\_

数据记录：

电池	电池反应	电动势（实验值）/V			平均值 /V
		(1)	(2)	(3)	
Zn-Cu电池					
Cu浓差电池					
Zn-甘汞电池					
甘汞-Cu电池					

## 六、数据记录和处理

(1) 根据饱和甘汞电极的电极电势温度校正公式，计算实验温度下饱和甘汞电极的电极电势：

$$\varphi_{SCE} / V = 0.2415 - 7.61 \times 10^{-4} (T / K - 298)$$

(2) 根据测定的各电池的电动势，分别计算铜、锌电极的  $\varphi_T$ 、 $\varphi_T^\theta$ 、 $\varphi_{298K}^\theta$ ，并与文献值进行比较，求出相对误差。

(3) 从附表中查出25°C铜电极和锌电极的标准电极电势、温度系数及活度系数，由此计算室温下铜、锌的电极电势，再计算各原电池的理论电动势 $E_{理}$ ，与实验值 $E_{实}$ 进行比较，求出相对误差。

(4) 对实验结果进行分析讨论。

## 六、数据记录和处理

吉祥

表2 实验数据处理结果

待测原电池	$E_{\text{实}}$ (V)	$E_{\text{理}}$ (V)	相对误差
Cu-Zn电池			
Cu浓差电池			
甘汞-Zn电池			
Cu-甘汞电池			

吉祥

吉祥

吉祥

吉祥

## 六、数据记录和处理

附表：

$m(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	0.01	0.10
$\gamma_{\pm}$	0.40	0.150
$\text{CuSO}_4$	0.387	0.150
$\text{ZnSO}_4$		

电极电势温度校正公式

铜电极：
$$\varphi_T^{\theta} = 0.3419 - 1.6 \times 10^{-5} \times (T - 298)$$

锌电极：

$$\varphi_T^{\theta} = -0.7627 + 1.0 \times 10^{-4} \times (T - 298) + 0.5 \times 0.62 \times 10^{-6} (T - 298)^2$$

## 七、思考题

(1) 在用电位差计测量电动势过程中，如果测量过程中，检零指示呈溢出符号，试从接线上分析可能是什么原因？

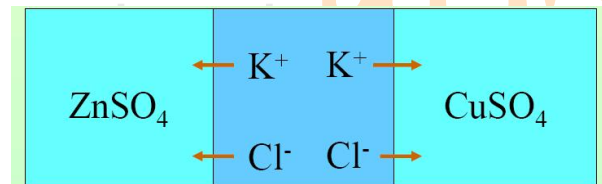
(2) 用Zn(Hg)与Cu组成电池时，有人认为锌表面有汞，因而铜应为负极，汞为正极。请分析此结论是否正确？

(3) 选择“盐桥”液应注意什么问题？



## 补充知识：盐桥

1) 盐桥是一个U型的玻璃管，其中充满含有电解质饱和溶液的琼脂的冻胶



2) 作盐桥的电解质要具备： $r_+ \approx r_-$ ， $t_+ \approx t_-$

不与电池中的电解质发生反应。

3) 盐桥中盐的浓度要很高，常用饱和溶液。

4) 常用饱和KCl盐桥，因为 $\text{K}^+$ 与 $\text{Cl}^-$ 的迁移数相近，当有 $\text{Ag}^+$ 时，用 $\text{KNO}_3$ 或 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 。

5) 盐桥只能降低液接电势，但不能完全消除。只有电池反串联才能完全消除 $E_j$ ，但化学反应和电动势都会改变。