**电动势及电极电势的测定**

一、实验目的

1、通过电动势的测定，了解对消法测电动势的基本原理、仪器构造和使用方法。

2、分别组装并测定下列各电池的电动势：

（1）Hg、Hg2Cl2(S)| KCl(饱和) || H+（待测定）QH2Q | Pt

求HCl溶液的pH值

（2）Hg、Hg2Cl2(S) | KCl(饱和) || AgNO3 (0.0200 mol/L) | Ag

求室温下Ag+浓度为0.0200 mol/L的阴极的电极电势E(Ag+/Ag)

（3）Ag、AgCl(S) | KCl (0.0200mol/L) || AgNO3 (0.0200mol/L) | Ag

求室温下难溶盐AgCl的溶解度积

二、实验原理

原电池是由二个电极（半电池）组成，电池的电动势E是二个电极电势的差值（假设二电极溶液互相接触而产生的接触电势已经用盐桥除掉）。设左方电极（负极）的电极电势E**左**，右方（正极）为E**右**，一般规定

E=E右-E左 （1）

电极电势的大小与电极性质、溶液中有关离子的活度及温度有关。在电化学中电极电势的数值是相对值，通常将标准氢电极（p=100kPa，aH+=1）的电极电势定为零，将它作为负极与待测电极组成一原电池，此电池的电动势即为该待测电极的电极电势。

由于使用氢电极较麻烦，故常用其他可逆电极作为比较电极，常用的比较电极有甘汞电极，氯化银电极等。

无论哪一类型的电极，它们的电极电势都可以用下列公式表示：

  （2）

整理为：  （3）

式中 ——该电极的标准电极电势，与温度有关

z——为电极反应的转移电子数

T——绝对温度

—— 电极发生还原反应时物质B(电极)的活度

—— 化学计量数

本实验中电池（1）的电动势为：



= （4）

测出该电池的电动势Ea，且已知该温度下和E饱和甘汞，由式（4）即可求出HCl溶液的PH值。

电池（2）的电动势Eb为：

 （5）

测出Eb，且已知该温度下的E饱和甘汞即可求E(Ag+/Ag)

Ag | AgCl电极是Ag浸在含有AgCl沉淀（镀在Ag电极上）的KCl溶液中，实际上等于Ag和极稀Ag+所形成的电极，且Ag+的浓度由所Cl- 控制，因在一定温度下,(是AgCl的溶解度积，一定温度下为常数)。右面电极是Ag浸在较浓Ag+溶液中所形成的电极，所以这两个电极组成的电池实际是一个浓差电池，它的电动势为：

 （6）

式中——AgNO3溶液中Ag+的活度。

——在含有AgCl沉淀的KCL溶液中Ag+的活度。

因一定温度下：



代入式（6）则得：

 （7）

式中：——AgNO3溶液中Ag+的摩尔浓度和活度系数。

——KCl溶液中Cl-的摩尔浓度和活度系数。

由实验测得上列电池的电动势，且已知、以后，就可求得该温度下AgCl的溶解度积。

1—1型强电解质，当浓度为0.02 mol/L时，

电极电势和电动势测定在生产和科学实验中有广泛应用，例如测定溶液中的pH值，溶液浓度，电位的测定，求难溶盐类的溶解度积，测定离子的价数，测定电解质溶液的活度系数。电极电势测定的原理在生产中可用于自动控制，例如自动控制反应的PH值，提高产品的质量和产量。

三、仪器和试剂

1、仪器：

数字式电子电位差计 一台

Ag、Pt、氯化银电极各一支、饱和甘汞电极1支、标准电池一块

烧杯50 ml 四个

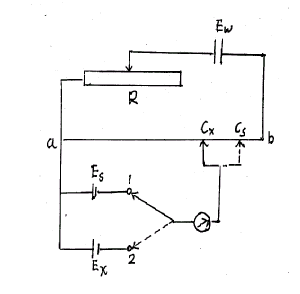
2、试剂：

KCl 饱和溶液

KCl 0.0200 mol/L

HCl 0.1mol/L, 醌、氢醌

AgNO3 0.0200 mol/L

 Ew：工作电池

EN：标准电池

Ex：被测电池

K：切换开关

R：可变电阻

ab：滑线电阻

对消法测电动势原理图 G：平衡指示

四、实验步骤

1、制备盐桥：

将约25 ml蒸馏水、2克NH4NO3及0.3~0.4克琼脂（约半牛角勺）放入烧杯中加热，并不断用玻璃棒搅拌，待琼脂溶解后停止加热，冷却后凝成胶冻即可使用。

2、电极的制备：

（1）饱和甘汞电极（由实验室制备），使用时注意如有气泡应排除，甘汞电极使用后勿倒掉！

（2）氢醌电极：将待测HCl溶液倒入一支半电池管内，加入少量氢醌使其过饱和，插入一支洗净擦干的铂电极。

（3）银电极：用砂纸将Ag电极的表面擦亮，再用少量0.02 mol/L AgNO3溶液冲洗，插入盛有0.02 mol/L AgNO3溶液的半电池管内。

（4）氯化银电极：用少量0.02 mol/L KCl溶液冲洗已镀好AgCl的Ag－AgCl电极，然后插入盛有0.02 mol/L KCl溶液的半电池管中。

3、打开数字电位差计电源预热15—20分钟。

4、调标准：（视仪器选择下列一种调标准的方法）

内标：将选择旋钮打到内标位置，给定1V电动势，按校准按钮使平衡指示为零。

外标：将电极引线按正、负极插入外标位置，接通标准电池，选择旋钮打到外标位置，将标准电动势给定，按校准按钮使平衡指示为零。

5、测电池电动势：将电极引线按正、负极插入测量位置，接通原电池，选择旋钮打到“测量”位置，调档使平衡指示为零，读数。

6、更换电极重复以上操作测量另两个电池的电动势。

7、实验完毕拆除线路和仪器电源，将饱和甘汞电极放回饱和KCl溶液中保

存, 其它试剂倒入废液桶中, 清洗电极和烧杯, 整理仪器及桌面。

五、数据处理

1、求室温下HCl溶液的 pH值。

2、求室温下Ag|AgNO3(0.0200 mol/L)的电极电势。

3、求室温下AgCl的溶解度积。

六、思考题

1、为何测电动势要用对消法，对消法的原理是什么？

2、标准电池的作用是什么？应如何维护？

3、使用盐桥的目的是什么？为什么要有琼脂？本实验能否用KCl作盐桥？