



中心科学实验

实验报告

系 _____ 专业 学号 _____ 姓名 _____
日期 2025.5.16 成绩 _____ 指导教师 _____

电动势的测定及应用

1 实验目的

- (1) 掌握可逆电池电动势的测量原理;
- (2) 学会电极和盐桥的制备方法;
- (3) 通过原电池电动势的测定求算有关热力学函数、反应平衡常数和溶液 pH。

2 实验原理

1. 补偿法测定电池的电动势

有电流流过化学电池时,从化学角度来讲,电池电动势就会偏离平衡,且不能保存稳定--这就是电化学中所说的极化。设置外加分压的工作回路有电流流过,而底下的测量回路补偿后就没有电流流过。这样就可以使得待测电池避免极化,从而准确得到电池电动势的数值。由一个开关切换标准化回路和测量回路,通过标准化来标定工作回路的工作电流,以便进一步准确测量待测电动势的数值。

2. 电动势法测定反应的热力学函数

用电化学法测定化学反应热力学函数的原理是:当一个化学反应能够设计成一个可逆电池时,则可通过测量可逆电池的电动势来确定反应的热力学量。

电动势与热力学函数之间的关系式: $\Delta G = -nFE$

这公式的前提条件:恒温恒压只做电功。

进一步根据 Gibbs-Helmholtz 方程可得: $\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

这公式里面的 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 其实就是本实验测定的不同温度下电动势曲线的斜率,带入公式就可以得到熵变 ΔS ,进而利用热力学公式得到 ΔH 和 ΔG 。

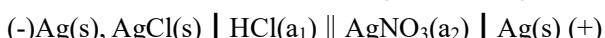
3. AgCl 的溶度积 K_{sp} 测定

1) 反应平衡常数与电池电动势的关系

等温等压下,体系吉布斯自由能的减少,等于体系所做的最大有用功。在电池反应中,如果非膨胀功只有电功一种,那么反应过程中吉布斯自由能的降低就等于电功。

$$-RT \ln K^\theta = \Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta$$

2) 电池设计:以 AgCl 溶度积(注意:不同于沉淀反应 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$ 的 K)为例



$$E = \varphi \text{Ag}^+/\text{Ag} - \varphi \text{AgCl}/\text{Ag}$$

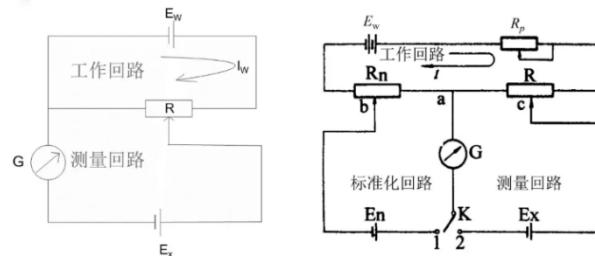


图 2 补偿法测量电路



中心科学实验

实验报告

系 _____ 专业 学号 _____ 姓名 _____

日期 2025.5.16 成绩 _____ 指导教师 _____

3) 测量电池电动势, 根据能斯特方程计算出标准电池电动势, 进而根据上述式子算出平衡常数(溶度积)。

4. 铜电极的标准电极电势的测定

对铜电极可设计电池:



铜电极的反应为: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$

甘汞电极的反应为: $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e$

电池电动势为: $E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^\theta + \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{\text{Cu}^{2+}} - \varphi_{\text{饱和甘汞}}$

已知 $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ 及 $\varphi_{\text{饱和甘汞}}$, 测得电动势 E, 即可求得 $\varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^\theta$

甘汞电极的反应为: $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e$

电池电动势为: $E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^\theta + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Ag}^+} - \varphi_{\text{饱和甘汞}}$

同上可求算 $\varphi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^\theta$

5. 浓差电池的电动势的测定

设计电池:



电池的电动势为: $E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{\text{Cu}^{2+}(2)}}{\alpha_{\text{Cu}^{2+}(1)}}$

6. 溶液的 pH 的测定

利用各种氢离子指示电极与参比电极组成电池, 根据能斯特方程即可从电池电动势算出溶液的 pH。



$$E = \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{\text{Q-QH}_2}^\theta - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} - \varphi_{\text{饱和甘汞}} ; \varphi_{\text{Q-QH}_2}^\theta = 0.6994$$

3 实验风险评估及预防措施

3.1 化学品危险性评估及应急措施

无。

3.2 设备危险性评估及应急措施

无。

3.3 操作过程危险性评估及应急措施

无。

4 实验部分

4.1 实验内容

1. 盐桥制备:

3 克琼脂水浴加热溶于 100 毫升去离子水中, 再加入 10 克氯化钾。溶解过程中不时用玻璃棒搅拌。



中心科学实验

实验报告

系 _____ 专业 学号 _____ 姓名 _____

日期 2025.5.16 成绩 _____ 指导教师 _____

用滴管趁热吸取溶解了氯化钾的熔溶琼脂，快速加入 U 型管底部。用流水冷却 U 型管底部的盐桥。

2. 电极制备

制备锌汞齐电极： 锌电极先用细砂纸打磨光亮，去离子水清洗吸干后，浸入硝酸亚汞溶液中 3~5 秒钟时间，进行汞齐化。

电镀法制备铜电极： 铜电极先用细砂纸打磨光亮，去离子水清洗吸干后，在稀硝酸中浸泡一会儿，取出洗净，作为负极；以另一铜片作正极在铜镀液中电镀，电流 1.3mA (10 mA/cm²)，20 分钟，得表面红色电极，洗净后放入 0.1 M CuSO₄ 溶液中备用。

铂片电极的处理： 王水或食人鱼溶液浸泡清洗，再用去离子水清洗。

醌氢醌电极的制备： 将少量（零点几克即可）醌氢醌晶体溶解于未知 pH 溶液（自制：往 100 mL 水中加若干滴稀盐酸）中至饱和。然后移入电解池中，并置于超级恒温槽中恒温。

3. 组装 4 个电池：

A. (-)Zn|Zn²⁺ (1.0 mol/dm³) || Fe(CN)₆³⁻ (0.2mol/dm³),Fe(CN)₆⁴⁻ (0.2mol/dm³)|Pt(+)

B.(-)Ag(s), AgCl(s) | HCl(a₁) || AgNO₃(a₂) | Ag(s)(+)

C.(-)Hg(l)- Hg₂Cl₂ (s) | KCl(饱和)||AgNO₃(0.1000mol / L) | Ag(s)(+)

D.(-)Hg(l)- Hg₂Cl₂ (s) | KCl(饱和)|| CuSO₄ (0.1000 mol / L) | Cu(s)(+)

E.(-)Cu(s)|CuSO₄(0.0100 mol / dm³)(1)||CuSO₄(0.1000 mol / dm³)(2) | Cu(s)(+)

F.(-)Hg(l)- Hg₂Cl₂ (s) | KCl(sat)||H₂O(sat),Q(sat),H₃O⁺_{unk} | Pt(+)

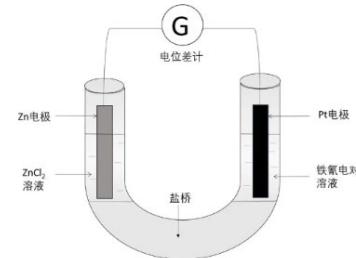


图 4 组装电池 A

4. 电动势测定

分别测定 4 个电池的电动势，其中 A 需要测定 5 个温度的电动势，其余测定室温下的电动势。

5 数据记录和处理

电池 A：

T (K)	303.15	306.15	309.15	312.15	315.15
E1(V)	1.23469	1.2317	1.22264	1.2185	1.21268
E2(V)	1.2357	1.2329	1.22267	1.21794	1.21247
E3(V)	1.23684	1.2336	1.22274	1.21861	1.21249
E4(V)	1.23665	1.23405	1.22282	1.21863	1.21239
E5(V)	1.2372	1.2342	1.22275	1.21861	1.21248
E 平均(V)	1.23622	1.23329	1.22272	1.21846	1.2125

$$\text{slope} = -0.0021 \Rightarrow \Delta S = -405.24 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H - T \Delta S = nEF \Rightarrow \Delta H = 361.6 \text{ kJ/mol}$$

电池 D：

T (K)	E1(V)	E2(V)	E3(V)	E4(V)	E5(V)	E 平均(V)
298.15	0.0384	0.0381	0.0382	0.0378	0.0380	0.0381



中心科学实验

实验报告

系 _____ 专业 学号 _____ 姓名 _____
日期 2025.5.16 成绩 _____ 指导教师 _____

查阅数据: 0.1mol/L 硫酸铜溶液铜离子活度系数 $\gamma = 0.16$, 饱和甘汞标准电极电势 $\phi = 0.241 \text{ V}$, 铜标准电极电势 $\phi = 0.3419 \text{ V}$.

计算得铜标准电极电势 $\phi = 0.332 \text{ V}$.

电池 E:

$$E_{\text{平均}} = 0.0353 \text{ V}$$

查阅数据: 0.1mol/L 硫酸铜溶液铜离子活度系数 $\gamma = 0.16$, 0.01mol/L 硫酸铜溶液铜离子活度系数 $\gamma = 0.4$.

计算: 电池电动势 E 理论值 = 0.0178V.

电池 F:

T (K)	E1(V)	E2(V)	E3(V)	E4(V)	E5(V)	E 平均(V)
298.15	0.2134	0.2136	0.2134	0.2128	0.2140	0.21344

计算: pH=4.055.

6 结果与讨论

6.1 内容

电池 A: 测量所得电动势与温度的关系明显, 计算得到的数值较为理想, 认为实验成功。

电池 D: 计算得铜标准电极电势 $\phi = 0.332 \text{ V}$, 和理论值接近, 认为实验成功。

电池 E: 与理论值相差较大。猜测原因为使用的铜盐实际浓度和查到的活度系数并不准确, 导致了较大的误差。

电池 F: pH=4.055, 根据配置这一溶液的过程, 认为该 pH 值比较合理, 实验成功。

7 思考题

7.1 根据补偿法测定原电池电动势的基本原理, 叙述在实际操作中应注意的问题

零点检测敏感度: 使用高灵敏度的检流计, 确保零点判断准确

电路连接正确: 待测电池与已知电源极性必须相反, 确保补偿而非叠加

控制电阻箱: 调节时应先用粗调再用细调, 防止电流过大损坏检流计

温度控制: 测量过程中温度应保持恒定, 因为电动势随温度变化

电池内阻影响: 电池应有较小内阻, 否则会影响测量精度

避免外界干扰: 测量时避免电磁干扰和振动

7.2 试回答为何需要在锌电极表面处理上一层均匀的汞齐?

防止锌的局部腐蚀: 减少锌在电解质溶液中的不均匀溶解

降低锌的溶解速率: 减缓锌与电解质的副反应

提高电极电位的稳定性: 使电极表面性质更加均匀, 电极电位更加稳定

减小极化现象: 汞齐层可以减小电极的极化作用

延长电池使用寿命: 减少锌的消耗, 延长电池工作时间



中心科学实验

实验报告

系 _____ 专业 学号 _____ 姓名 _____
日期 2025.5.16 成绩 _____ 指导教师 _____

提高测量准确性：获得更稳定、可靠的电动势值

7.3 电动势测量中采用盐桥的主要用途是什么？

连接两个半电池：使两个半电池形成完整电路，同时保持半电池的独立性

保持电荷平衡：允许离子在两个半电池间迁移，维持电荷平衡

减小液接电位：盐桥中使用高浓度电解质（如 KCl），最大程度减小液接电位

防止两个电解质直接混合：避免发生化学反应干扰测量

降低电池内阻：提供良好的离子传导通道，降低电池内阻

防止杂质污染：减少两电极系统间的相互污染

7.4 请问补偿法除了在电池电动势测量还在其他什么方面有应用？

电阻测量：特别是测量低阻值电阻时，如开尔文双桥法

热电偶温度测量：精确测量热电势，从而计算温度

pH 值测定：测量玻璃电极与参比电极间的电位差

高精度电压测量：如电子电压表中的精密测量电路