



# 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。

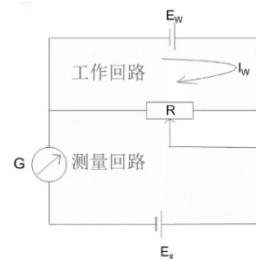
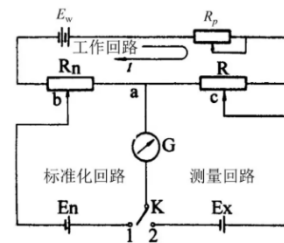


图 2 补偿法测量电路



##### 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

$\Delta S$ , 进而利用热力学公式得到  $\Delta H$  和  $\Delta G$ 。

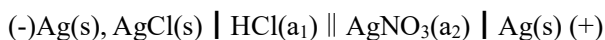
##### 3. AgCl 的溶度积 $K_{sp}$ 测定

###### 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



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



# 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:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$

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

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:  $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

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/cm<sup>2</sup>)，20 分钟，得表面红色电极，洗净后放入 0.1 M CuSO<sub>4</sub> 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：

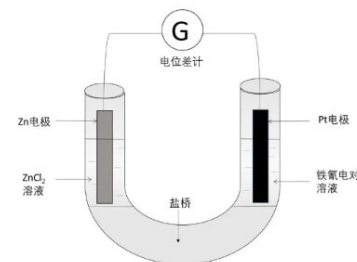
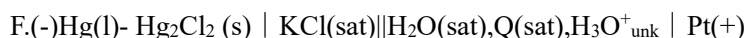
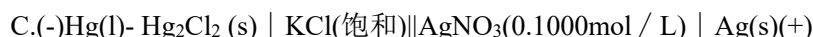
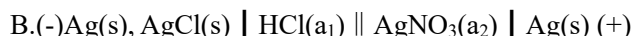
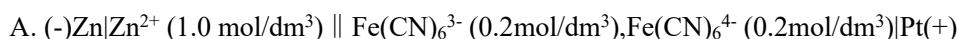


图 4 组装电池 A

### 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