



华南师范大学
SOUTH CHINA NORMAL UNIVERSITY

“211工程”国家重点建设大学
A MEMBER OF PROJECT 211 OF CHINA

原电池电动势的测定与应用

林晓明

物理化学研究所

Email: linxm@scnu.edu.cn



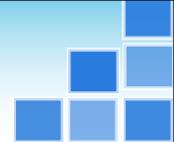
内容概要

- 一、实验目的
- 二、实验原理
- 三、仪器与试剂
- 四、实验步骤
- 五、实验记录及数据处理
- 六、实验注意事项
- 七、提问与思考
- 八、参考文献

一、实验目的

- 掌握电位差计的测定原理和原电池电动势的测定方法。
- 加深对可逆电极、可逆电池、盐桥等概念的理解。
- 测定以下电池 (I) 及电池 (II) 的电动势。
- 了解可逆电池电动势测定的应用。

二、实验原理



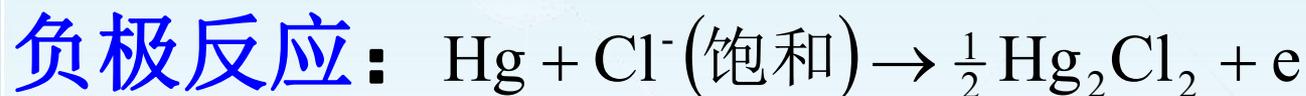
可逆电池的电动势

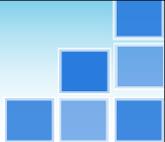
电池的书写习惯是左方为负极，右方为正极。负极进行氧化反应，正极进行还原反应。如果电池反应是自发的，则电池电动势为正。符号“|”表示两相界面，“||”表示盐桥。

在电池中，电极都具有一定的电极电势。当电池处于平衡态时，两个电极的电极电势之差就等于该可逆电池的电动势。规定电池的电动势等于正、负电极的电极电势之差，即：
$$E = \varphi_+ - \varphi_-$$

原电池电动势的测定

电池 (I) :





银电极的电极电势:

$$\varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = \varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}}$$

$$\varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\ominus} = 0.799 - 0.00097(t - 25) \quad a_{\text{Ag}^+} \approx [\text{Ag}^+] = 0.02$$

饱和甘汞电极的电极电势:

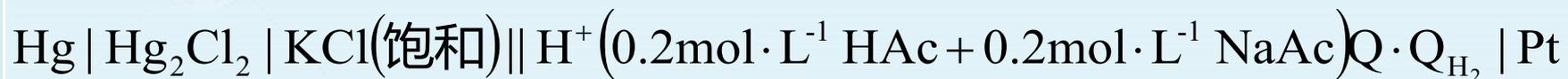
$$\varphi_{\text{饱和甘汞}} = \varphi_{\text{饱和甘汞}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$\varphi_{\text{饱和甘汞}} = 0.2415 - 0.00065(t - 25)$$

从上述电池的两个电极电位可算出电池的理论电动势, 将测定值与之比较。

电动势测定的应用—求溶液的pH值

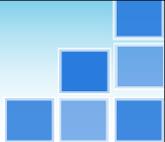
电池 (II) :



醌氢醌电极电极电势:

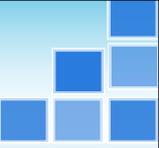
$$\varphi_{\text{醌氢醌}} = \varphi_{\text{醌氢醌}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}} = \varphi_{\text{醌氢醌}}^{\ominus} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$$

$$\varphi_{\text{醌氢醌}}^{\ominus} = 0.6994 - 0.00074(t - 25)$$



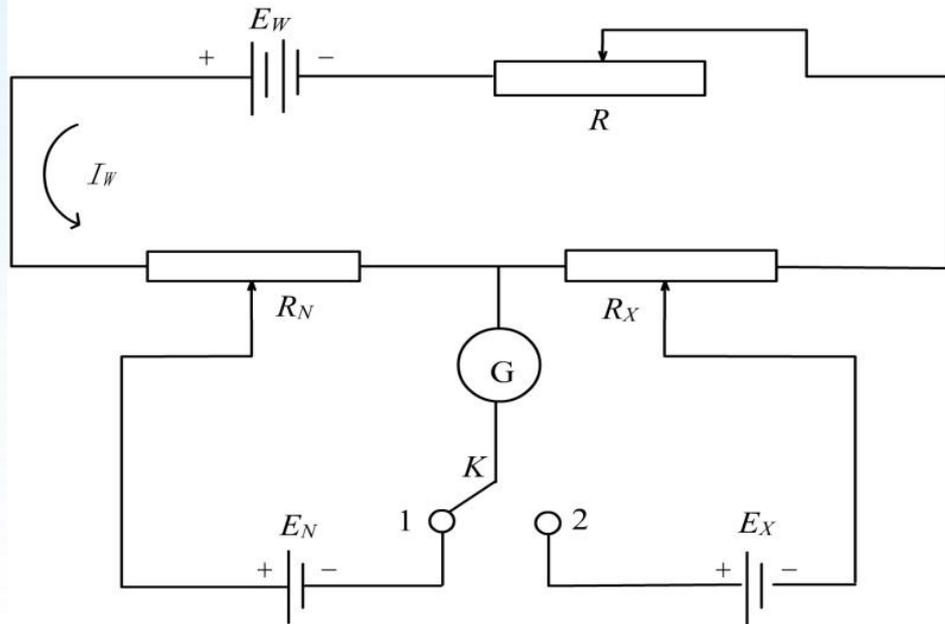
原电池电动势不能直接用伏特计来测量，因为电池与伏特计接通后有电流通过，在电池两极上会发生极化现象，使电极偏离平衡状态。另外，电池本身有内阻，伏特计所量得的仅是不可逆电池的端电压。

准确测定电池的电动势只能是无电流（或极小电流）通过电池的情况下进行，需用对消法。



对消法测定原电池电动势

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差，这样待测电池中没有电流通过，外加电势差的大小即等于待测电池的电动势。



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

三、仪器与试剂

仪器:

SDC数字电位差计1台

饱和甘汞电极1支

光亮铂电极1支

银电极1支

250 mL烧杯1个

20 mL小烧杯 2个

U形管2个

试剂:

0.02 mol·L⁻¹的硝酸银溶液

0.2 mol·L⁻¹的醋酸钠溶液

0.2 mol·L⁻¹的醋酸溶液

饱和氯化钾溶液

醌氢醌晶体

硝酸钾

琼脂

四、实验步骤

1、制备盐桥

在250 mL烧杯中，加入100 mL蒸馏水和3 g 琼脂，盖上表面皿，放在石棉网上用小火加热至近沸，继续加热至琼脂完全溶解。然后加入40 g硝酸钾，充分搅拌使硝酸钾完全溶解后，趁热用滴管将它灌入干净的U形管中，两端要装满，中间不能有气泡，静置待琼脂凝固后便可使用。

制备好的盐桥不使用时应浸入饱和硝酸钾溶液中，防止盐桥干涸。



2、组合电池

- 取一20 mL小烧杯洗净后，用数毫升 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸银溶液连同银电极一起淌洗，然后装此溶液至烧杯的 $2/3$ 处，插入银电极，用硝酸钾盐桥与饱和甘汞电极连接构成电池。
- 另取一20 mL小烧杯，洗净后用数毫升 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HAc与 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaAc的混合溶液连接同铂电极一起淌洗，然后装此混合液至烧杯的 $2/3$ 处，加入少量醌氢醌粉末，用干净的小玻棒搅匀使之溶解，但仍保持溶液中含少量固体，然后插入光亮铂电极，架上盐桥与饱和甘汞电极组成电池。

3、测定电池的电动势

- 根据Nernst公式计算实验温度下电池（I）、（II）的电动势理论值。
- 正确接好测量电池（I）的线路。用SDC数字电位差计测量电池（I）的电动势。每隔2分钟测一次，共测三次。
- 同法，用SDC数字电位差计测量电池（II）的电动势，要测至平衡时为止。
- 测量完毕后，倒去两个小烧杯的溶液，洗净烧杯的溶液。盐桥两端淋洗后，浸入硝酸钾溶液中保存。

五、实验记录及数据处理

室温：__；气压计读数：__。

电池 (I) 测定记录

测定值 (V)			测定平均值 (V)	理论计算值 (V)	相对误差
一次	二次	三次			

电池 (II) 测定记录

电 动 势 (V)				pH值	
测 定 值				利用电动势求得的pH值	理论值
2分钟	4分钟	6分钟		

六、实验注意事项

- (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。

七、提问与思考

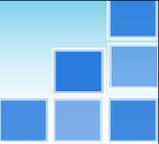
- 1、为何测电动势要用对消法？对消法的原理是什么？
- 2、测电动势为何要用盐桥？如何选用盐桥以适合不同体系？
- 3、使用醌氢醌电极的限制条件得什么？
- 4、如果测量过程中，检零指示呈溢出符号，试从接线上分析可能是什么原因？

八、参考文献

- 1、复旦大学等编. 物理化学实验. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- 2、北京大学物理化学教研室教学组编. 物理化学实验. 北京: 北京大学出版社, 1981.
- 3、清华大学物理化学实验编写组编. 物理化学实验. 北京: 清华大学出版社, 1991.
- 4、柯以侃主编. 大学化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- 5、夏海涛主编. 物理化学实验. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2003.
- 6、刘寿长, 张建民, 徐顺主编. 物理化学实验与技术. 郑州: 郑州大学出版社, 2004.
- 7、吴子生, 严忠主编. 物理化学实验指导书. 长春: 东北师范大学出版社, 1995.

SDC数字电位差计的使用

(以内标为基准测量)



•开机

用电源线将电位差计后面板的电源插座与约220V的电源连接，打开电源开关（ON），预热15分钟。

•校验

- 用测试连接线将被测电动势按“+”、“—”极与“测量插空”连接；
- 将“测量”旋钮置于“内标”；
- 将“ 10^0 ”旋钮置于“1”，“补偿”旋钮逆时针旋转到底，其它旋钮均置于“0”，此时“电位指示”显示“1.00000”V；
- 待“检零指示”显示数值稳定后，按一下采零键，此时，“检零指示”应显示“0000”。

•测量

- 将“测量”旋钮置于“测量”；
- 依次调节“ $10^0 \sim 10^{-4}$ ”五个旋钮，使“检零指示”显示数值为负且绝对值最小；
- 调节“补偿旋钮”，使“检零旋钮”显示为“0000”，此时“电位指示”显示的数值即为被测电动势的值。

•关机

首先关闭电源开关（OFF），然后拔下电源线。