



物理化学实验

基础化学实验中心
山东省实验教学示范中心



电动势的测定



一、实验目的

1.掌握对消法测量电动势的原理及电位差计的使用方法

2.了解电动势法测定溶液pH值的原理，并计算HAc+
NaAc缓冲溶液的pH值。

3.测定下列电池的电动势

电动势的测定

饱和甘汞电
极，负极

银电极，正
极



饱和甘汞电
极，负极

醌氢醌电
极，正极

导电电极

二、实验原理：

1. 电池（原电池）

利用电极上的氧化还原反应将化学能转变为电能的装置。

2. 电池的正负极和阴阳极

原电池中电子在外电路中流动的方向是从阳极到阴极，而电流的方向则是从阴极到阳极，所以阴极的电势高，阳极的电势低，阴极是正极，阳极是负极。

3. 电解池

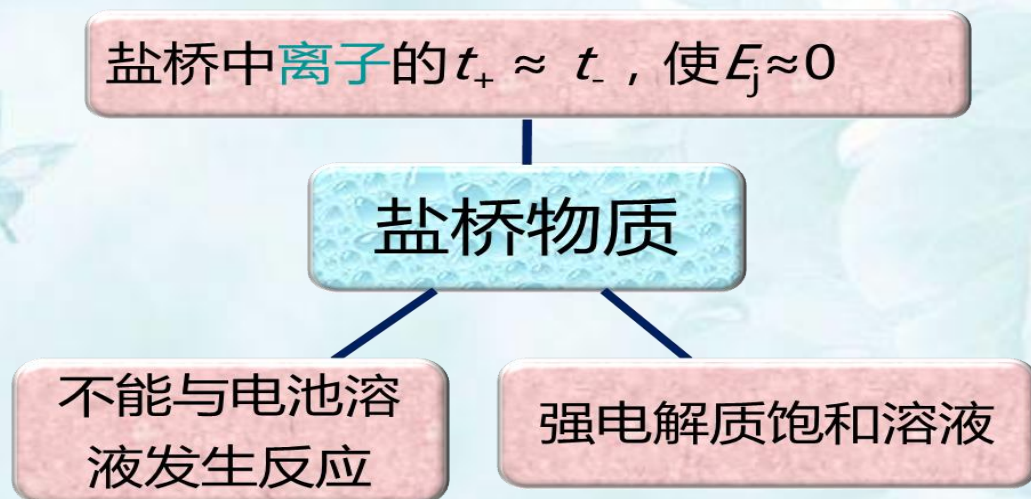
在电解池中，电子从外电源的负极流向电解池的阴极，电流则从外电源的正极流向电解池的阳极，再通过溶液流到阴极。

所以电解池中，阳极的电势高，阴极的电势低，故阳极为正极，阴极为负极。不过在溶液内部阳离子总是向阴极移动，而阴离子则向阳极移动。



4. 盐桥 (Salt bridge)

1. 盐桥只能降低液接电势，但不能完全消除
2. 常用饱和KCl盐桥，因为 K^+ 与 Cl^- 的迁移数相近，当有 Ag^+ 时用 KNO_3 或 NH_4NO_3

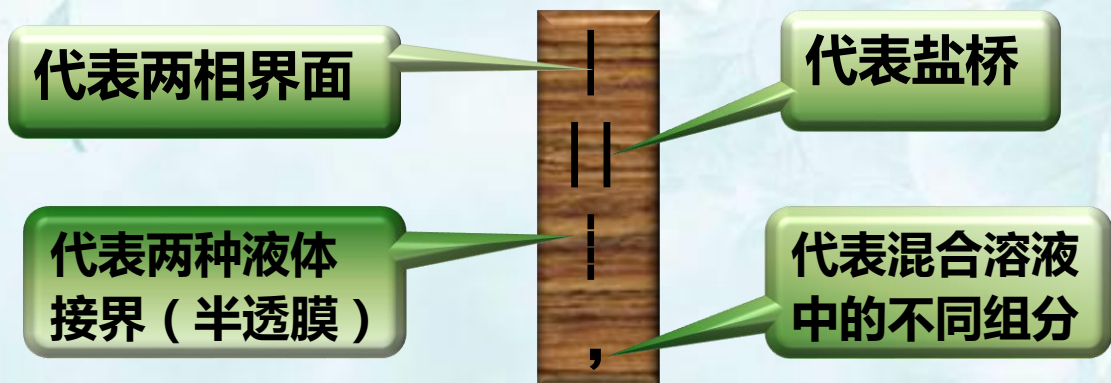






电池表达式

1. 阳极左，阴极右，按物质接触顺序书写
2. 不导电物质作电极时，通常用铂电极导电。
3. 注明物质的相态、压力（逸度）或浓度（活度）

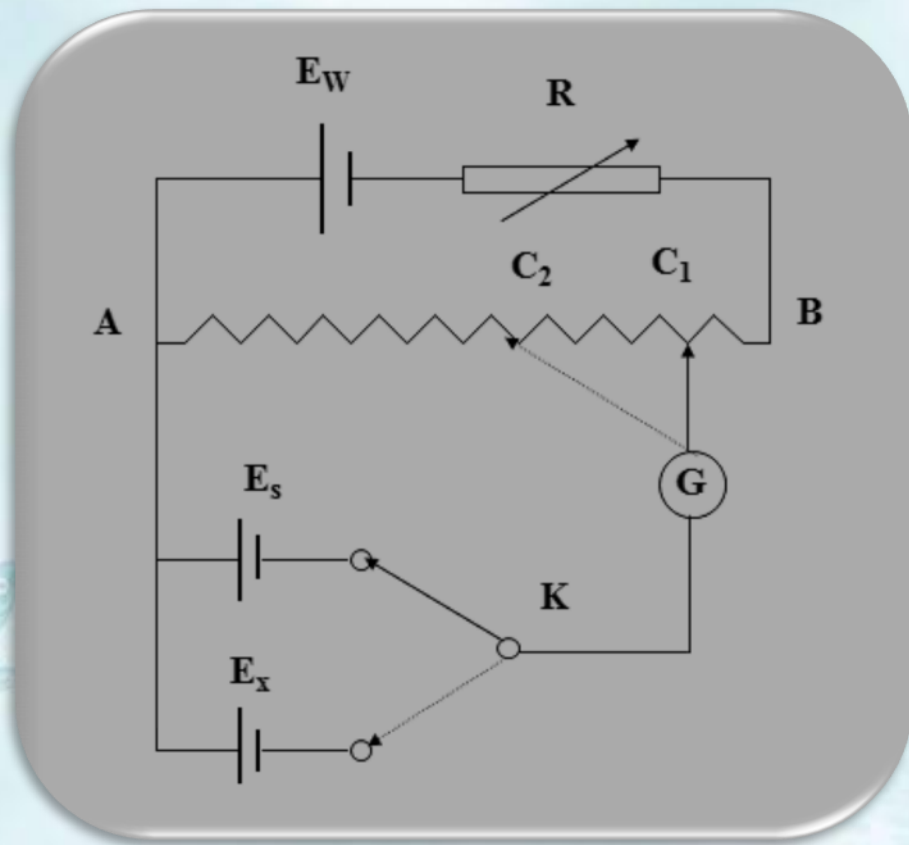


4. 电池的电动势

即可逆电池电动势，指通过电池的电流趋于零时，
电池正负两极间的电势差。

5. 电动势的测量方法

补偿法（对消法）：根据其基本原理在待测电池的外
电路中连接一个方向相反而电动势几乎相等的电池，以对
抗原电池的电动势。从而使回路中电流趋于零。相当于在 R_0
为无限大的情形下进行测定。



$$\frac{E_x}{E_S} = \frac{AC_2}{AC_1}$$

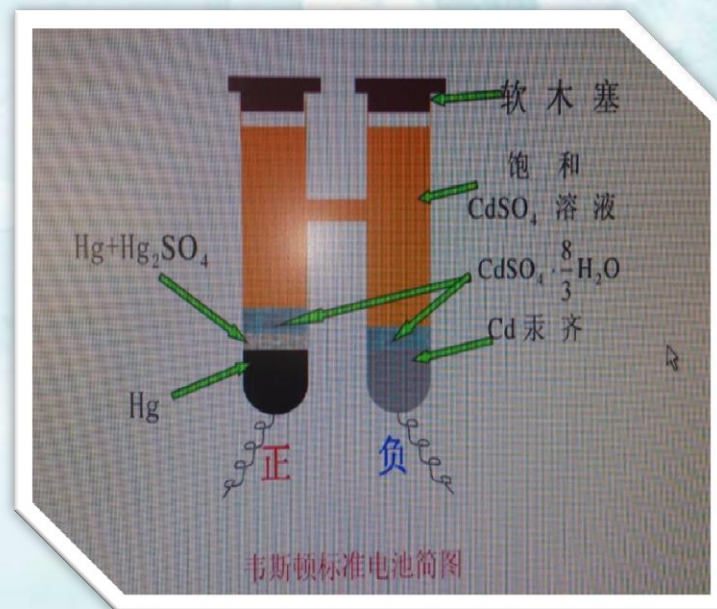
对消法测电池的电动势的原理图

6. 标准电池

电动势测定时，需要一个电动势为已知的并且稳定不变的辅助电极，此电池为标准电池。常用的标准电池是韦斯顿（Weston）标准电池

标准电极的特点

高度的可逆性，电动势随温度变化非常小可再生，寿命长，内阻小



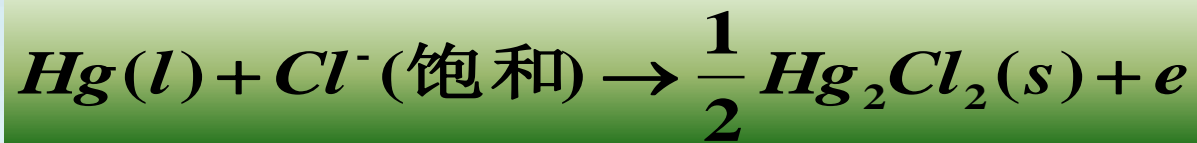
7. 电动势的计算

$$E = E_{\text{右}} - E_{\text{左}}$$

$$E_{\text{电极}} = E_{\text{电极}}^{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{氧化态})}{a(\text{还原态})}$$

$$a_B = \gamma_B \cdot b_B / b^{\theta}$$

(1) 甘汞电极



$$E_{(\text{甘汞})} = E_{(\text{甘汞})}^{\theta} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

饱和甘汞电极的 Cl^- 浓度在一定温度下为定值，故其电极电势只与温度有关。

$$E(\text{甘汞}) = 0.2415 - 0.00065(t - 25) \quad (t \text{ 为溶液温度, } ^\circ\text{C})$$

(2) 银电极作为还原电极时：



$$E_{(Ag^+/Ag)} = E_{(Ag^+/Ag)}^\theta - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Ag^+}}$$

$$E_{(Ag^+/Ag)}^\theta = 0.799 - 0.00097(t - 25)$$

(t 为溶液温度, °C)

(3) 醌氢醌 (Q·H₂Q) 电极



$$E(Q/H_2Q) = E^\theta(Q/H_2Q) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{QH_2}}{a_Q a_{H^+}^2}$$

由于醌氢醌的溶解度很小，其离解产物Q和H₂Q的活度因子均可以看作1，且两者浓度相等，故a(H₂Q)/a(Q)=1。所以

$$E(Q/H_2Q) = E^\theta(Q/H_2Q) - \frac{2.303RT}{F} pH$$

$$E^{\theta}(Q / H_2Q) = 0.6994 - 0.00074(t - 25)$$

(t 为溶液温度 , °C)

若测的电池的电动势 , 缓冲溶液的pH用下式计算

$$pH = \left[\frac{E^{\theta}(Q / QH_2) - E_{\text{甘汞}} - E}{2.303RT} \right] F$$

(4) 已知浓度的 HAc - NaAc 缓冲溶液 pH 值的计算

HAc 的电离
平衡常数

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{Ac^-}}{a_{HAc}}$$

HAc 浓度很稀，且为分子状态，可认为其活度系数为 1，而 Ac⁻ 的活度系数可近似看作相同浓度 NaAc 的平均活度系数。

$$\lg K_a = \lg a_{H^+} + \lg \frac{a_{Ac^-}}{a_{HAc}}$$

$$PH = -\lg K_a + \lg \frac{a_{Ac^-}}{a_{HAc}}$$

三、仪器和试剂

SDC数字电位差综合测试仪；50 mL烧杯4个（测定用）；50 mL烧杯3个（浸电极用）；U型管1个；

100 mL、500 mL烧杯各1个；1000mL容量瓶1个；电炉1台（公用）。

232型甘汞电极



213型铂电极

216型银电极



$\text{KNO}_3(\text{AR})$; $\text{AgNO}_3(0.01\text{mol L}^{-1})$; 琼脂 ; 蒸馏水 ; 醌氢醌 ; $\text{KCl}(\text{饱和})$, $\text{HAc}(36\%)$; 未知液 ; $\text{NaAc}(\text{AR})$;

饱和甘汞电极结构

5.Hg

4.KCl饱和溶液

3.KCl
晶体

2.多孔
物质

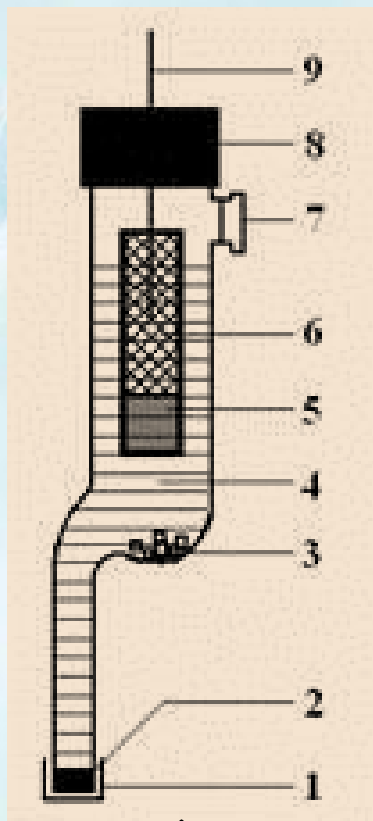
1. 胶帽;

6.Hg₂Cl₂

7.胶塞

8.胶木帽

9.Pt丝



甘汞电极及使用方法



四、操作步骤

1. 已知液配制：准确称量无水醋酸钠8.204 g，用少量蒸馏水溶解并移至1000 mL容量瓶中，加溶剂至2/3左右

移取醋酸(36%)16 mL于上述溶液中，蒸馏水稀释至刻度，混合均匀，备用。

2. 制备盐桥：分别称取琼脂3.0 g、硝酸钾40 g、蒸馏水100 g，隔水加热至所有样品融化（外水浴沸腾5分即可），趁热将上述溶液灌入U型管中（管内不能有气泡存在），冷却，清洗后使用。

3. 电池（1）的组装：50 mL小烧杯中取饱和KCl溶液约1/2杯，插入饱和甘汞电极，组成一个半电池。

另一小烧杯，洗净后用数毫升 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液连同银电极一起淌洗，再加入 0.01 mol L^{-1} 的 AgNO_3 溶液约1/2杯，插入银电极，组成另一个半电池，用 KNO_3 盐桥连接两个半电池构成电池（1）



电池（1）

4. 电池 (2) 的组装 :

干净干燥的小烧杯中，量取约1/2杯已知液，放入少量醌氢醌固体（半个绿豆粒那么大），搅拌至溶液为淡黄色，液面漂浮有黑色小晶粒，插入甘汞电极和铂电极组成电池。把电池 (2) 中的缓冲溶液换成未知液，就是电池 (2)



电池 (2)、(3)

5.开电位差计电源开关，将“测量选择”钮置于内标，“10⁰V”钮置“1”档，此时“电位指示”显示“1.0000”。若“检零指示”不为零，按“采零”钮，使其显示“.0000”。再将电位回零。



6. 将电极接线与电位差计连接，红线（正极连线）与测量孔正极相连，黑线（负极连线）与测量孔负极相连，并分别连接电池相应电极。



将“测量选择”钮置于“测量”档，按从大到小的顺序依次调“100V”、“ $10^{-1}V$ ”、“ $10^{-2}V$ ”、“ $10^{-3}V$ ”、“ $10^{-4}V$ ”及“补偿”旋钮，使“检零指示”示数趋于零（电流一直为负数趋于零）。此时“电位指示”所显示的值即为所测电池的电动势。

7. 本实验注意事项：

(1) 实验结束，盛硝酸银小烧杯要用去离子水清洗干净。

电极用去离子水清洗后放回原处。盐桥及做盐桥所用

玻璃仪器，开水煮洗两遍，去离子水清洗后备用。

(2) U形管盐桥的一端做好标记，使标记一端始终放在
 AgNO_3 溶液中。

(3) 醌氢醌加入量不宜太少也不宜太多，一般以溶液呈淡黄色，且液面上漂浮少量黑色醌氢醌粉末为宜。

(4) 做盐桥所用混合物糊，隔水加热至外水浴沸腾5分钟即可。

(5) 醌氢醌加入量不宜太少也不宜太多，一般以溶液呈淡黄色，且液面漂浮少量黑色醌氢醌粉末为宜。



五. 思考题

(1) 配制已知液时，所用固体NaAc吸水，对所测电池的电动势及pH值有何影响？

(2) 本实验所用盐桥内的电解质是什么？电解质的选择应注意什么？

(3) 电池(2)、(3)中，铂电极的作用是什么？