

电动势的测量

一、电动势测量的基本原理

原电池是利用电极上的氧化还原反应实现化学能（即 $\Delta_r G_m$ ）转换为电能（ zEF ）的装置。在恒温恒压下的可逆过程中，二者通过 $\Delta_r G_m = W'_R$ 一式建立了如下联系：

$$\Delta_r G_m = -zEF$$

因此通过测量电动势 E ，可以提供化学反应的热力学信息。显然这种测量必须满足“可逆”这一先决条件。

作为可逆电池，除了要求电池反应可逆（即物质可逆），还要求能量可逆。即测量时电流趋近于零，如果用伏特计或电压表进行测量，有电流通过被测电池，则破坏了电池的可逆性。因此在测量电动势时，需要在装置中并联一个与被测电池电动势方向相反、数值相等的外加电动势，用以抵消被测电池的电动势，从而实现了电流趋于零的可逆条件，这就是著名的波根多夫（Poggendorff）对消法。根据对消法测量原理所设计的电位测量仪器称为电位差计。其工作原理的示意图如图 9-5 所示。图中 E 为工作电池， E_N 为标准电池， E_x 为被测电池， R_N 为标准电池的补偿电阻， R 为被测电池的补偿电阻； G 为检流计， K 为换向开关。

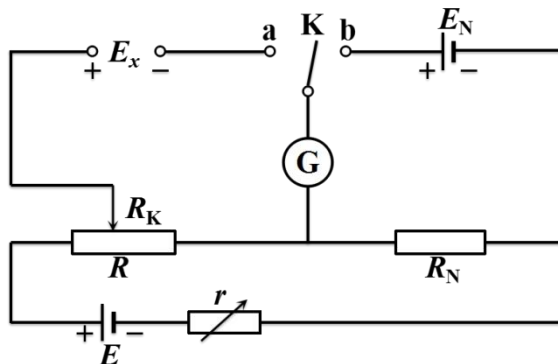


图 9-5 电位差计工作原理示意图

当换向开关 K 合在 a 位置上，调节可变电阻 r ，使检流计 G 指示为零。此时由于没有电流通过标准电池 E_N ，则 R_N 两端的电势差就等于 E_N ，流经 R 和 R_N 的电流 I 称为工作电流，则有如下关系式成立：

$$E_N = IR_N$$

工作电流调好后，将换向开关 K 合到 b 的位置上，移动滑线电阻的滑动点，再次使检流计 G 指示零，此时滑线电阻的阻值为 R_K ，则有下式成立：

$$E_x = IR_K$$

上两式相除得到

$$E_x = \frac{R_K}{R_N} E_N$$

由该式即可求得被测电池的电动势 E_x 。

利用电位差计测量电池电动势具有以下优点：（1）完全对消时无电流通过电池，满足了可逆电池的条件；（2）不需要测定线路中的电流强度 I ，只要工作电池的电压非常稳定即可；（3） E_x 的测量精度完全依赖于 E_N 和电阻 R_K 和 R_N ，而这些量都可以精确给出，因此 E_x 的测量精度很高。

二、UJ-25 型电位差计的使用

UJ-25 型电位差的操作面板如图 9-6 所示。按着接线柱的标注连接好检流计、标准电池、

待测电池和工作电池。按以下步骤进行测量：

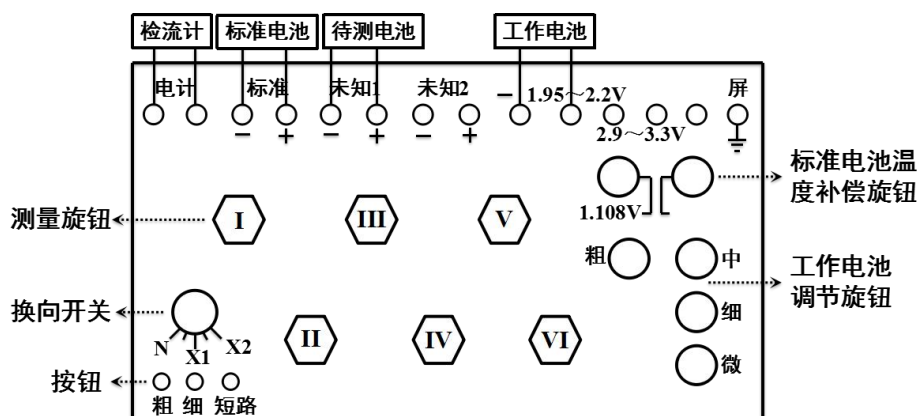


图 9-6 UJ-25 型电位差计板面示意图

1. 标准电池电动势的温度校正

由于标准电池电动势是温度的函数，所以调节前须首先计算出标准电池电动势的准确值。常用的镉-汞标准电池电动势的温度校正公式为：

$$E_t / V = E_{20} / V - [39.94(t / ^\circ\text{C} - 20) + 0.929(t / ^\circ\text{C} - 20)^2 - 0.0090(t / ^\circ\text{C} - 20)^3 + 0.00006(t / ^\circ\text{C} - 20)^4] \times 10^{-6}$$

式中 E_t 为温度为 t 时标准电池的电动势； t 为测量时室内温度； E_{20} 为 20°C 时标准电池的电动势 ($E_{20}=1.01845\text{V}$)。

调节“标准电池温度补偿旋钮”，使其数值与标准电池电动势值一致。其中的两旋钮数值分别对应着 E_t 数值的最后两位。

2. 电位差计的标定

将“换向开关”扳向“N”（校正），然后断续地按下“粗”、“细”按钮，视检流计光点的偏转情况，依“粗、中、细、微”的顺序旋转“工作电流调节旋钮”，通过可变电阻的调节，使检流计光点指示零位，至此电位差计标定完毕。此步骤即是调节电位差计的工作电流。

3. 未知电动势的测量

将“换向开关”扳向“X₁”或“X₂”（测量），与上述操作相似，断续地按下“粗”、“细”按钮，根据检流计光点的偏转方向，旋转各“测量旋钮”（顺序依次由 I~VI）至检流计光点指示零位。此时，六个测量档所示电压值总和即为被测量电动势 E_x 。

4. 测量注意事项

(1) 由于工作电池电压的不稳定，将导致工作电流的变化，所以在测量过程中要经常对工作电流进行核对，即每次测量操作的前、后都应进行电位差计的标定操作，按照标定—测量—标定的步骤进行。

(2) 在标定与测量的操作中，可能遇到电流过大、检流计受到“冲击”的现象。为此，应迅速按下“短路”按钮，检流计的光点将会迅速恢复到零位置，使灵敏检流计得以保护。实际操作时，常常是按下“粗”或“细”按钮后，得知了检流计光点的偏转方向后，立即按下“短路”按钮。这样不仅保护了检流计免受冲击，而且可以缩短检流计光点的摆动时间，加快了测量的速度。

(3) 在测量过程中，若发现检流计光点总是偏向一侧，找不到平衡点，这表明没有达到补偿，其原因可能是：被测电动势高于电位差计的限量；工作电池的电压过低；线路接触不良或导线有断路；被测电池、工作电池或标准电池极性接反。认真分析清楚，不难排除这

一故障。

三、标准电池

标准电池是作为电动势参考标准用的一种化学电池。是一种高度可逆的电池，它的电动势极其准确，重现性好，具有极小的温度系数，并且能长时间稳定不变。它的主要用途是配合电位差计测定另一电池的电动势。现在国际上通用的标准电池是韦斯顿（Weston）电池。它的结构如图 9-7 所示。

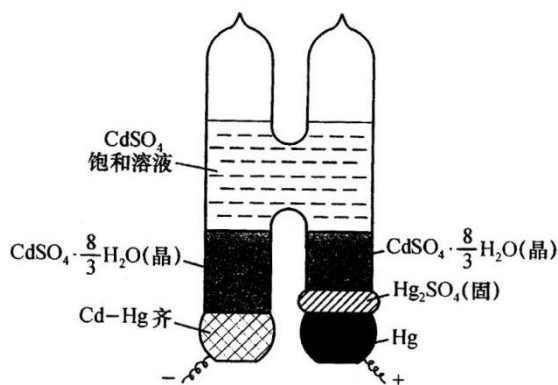
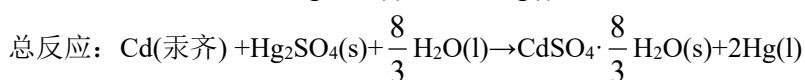
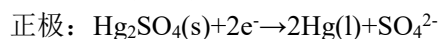
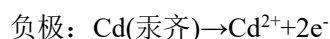
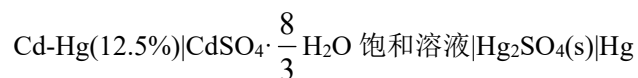


图 9-7 饱和式标准电池构造示意图

该电池的负极是镉汞齐（约含 Cd12.5%），正极由汞和固体 Hg_2SO_4 的糊状体组成，在糊状体和镉汞齐的上面均放有 $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ 晶体及其饱和溶液，其电池符号为：



此电池在 20°C 时的电动势为 $E_{20} = 1.01845 \text{ V}$ ，在 $0\sim 40^\circ\text{C}$ 间电动势 E_t 与摄氏温度 t 的关系可近似表示为：

$$E_t / \text{V} = E_{20} / \text{V} - 40.0(t / ^\circ\text{C} - 20) \times 10^{-6}$$

实验室中有时还使用一种不饱和的韦斯顿电池（其电解液是在 4°C 时饱和的 CdSO_4 溶液），其特点是温度系数更小，一般情况下可忽略。

标准电池在使用中要注意以下几点：

（1）标准电池绝不能作为电源使用，一般放电电流应小于 0.0001 A ，操作中不能长时间接通，并防止标准电池短路。

（2）要平稳拿取，水平放置，绝不允许倒置、摇动。

（3）使用温度要控制在 $277.2\sim 313.2 \text{ K}$ 范围内，且应置于温度波动不大的环境中。

四、液接电势与盐桥

1. 液接电势

在两种不同电解质溶液的界面处，或在两种溶质相同而浓度不同的电解质溶液界面处，

存在着微小的电位差（一般不超过 0.03V ），称为液体接界电势，简称液接电势。

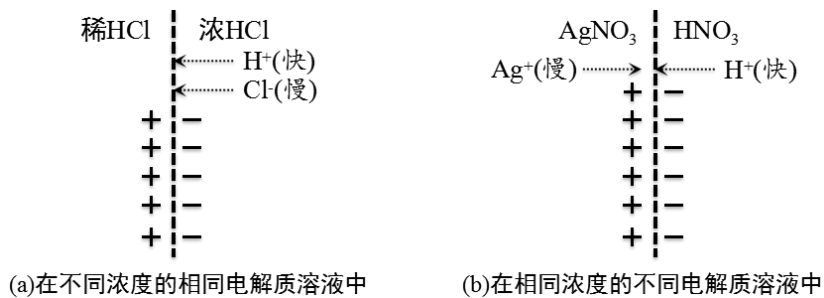


图 9-8 液接电势产生示意图

液接电势的产生是因为离子的迁移速率不同。例如，两种浓度不同的 HCl 溶液相接触形成界面时，则 H^+ 和 Cl^- 均从浓度大的一侧向浓度小的一侧扩散。由于 H^+ 比 Cl^- 扩散得快，所以稀溶液中因 H^+ 过量而带正电，浓溶液中则因留下多余的 Cl^- 而带负电，则在界面两侧产生了电势差。电势差的产生使扩散快的离子减速，使扩散速率慢的离子加速，当达到稳定状态时，两种离子以相同的速率通过界面，在界面处形成恒定的电势差，此电势差即为液体接界电势。

同理在浓度相同的 AgNO_3 溶液与 HNO_3 溶液形成的液/液界面处，可认为 NO_3^- 不扩散， H^+ 向 AgNO_3 一侧扩散， Ag^+ 向 HNO_3 一侧扩散，但 H^+ 比 Ag^+ 扩散速率快，使得接界处 AgNO_3 一侧带正电， HNO_3 一侧带负电。

2. 盐桥

为了准确测定电池电动势，必须设法消除液接电势，或尽量降低到最小程度。通常采用的方法是在两个溶液之间安置一个“盐桥”。盐桥的制备方法是：在饱和 KCl 溶液中加入约 3% 的琼脂，加热使琼脂溶解，趁热吸入 U 形玻璃管中，冷却成凝胶。使用时将它的两端分别插入两个溶液中。盐桥消除或降低液接电势的原理见图 9-9。饱和 KCl 溶液的浓度高达 $4.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，当盐桥插入到浓度不大的两电解质溶液之间的界面时，产生了两个界面，盐桥中 K^+ 和 Cl^- 向外扩散就成为这两个界面处离子扩散的主流。由于 K^+ 和 Cl^- 的扩散速率相近，使盐桥与两个溶液接触产生的液接电势均很小，且两者方向相反，故部分抵消后降至 $1\sim 2\text{mV}$ 。

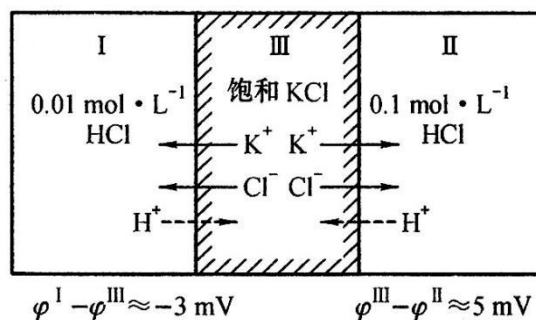


图 9-9 液接电势的消除

选择盐桥中的电解质的原则是高浓度、正负离子迁移速率接近相等，且不与电池中溶液发生化学反应。常采用 KCl、 NH_4NO_3 和 KNO_3 的饱和溶液。

六、参比电极

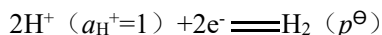
1. 标准氢电极

1953 年，国际理论和应用化学学会（IUPAC）建议采用标准氢电极作为参考电极。

标准氢电极的构造（如图 9-10 所示）是：把镀有铂黑的铂片浸入 $a_{\text{H}^+}=1$ 的溶液中，并

以 p^\ominus 的干燥氢气不断地冲击到铂片上，即构成了标准氢电极。其电极符号表示为： H^+

$(a_{\text{H}^+}=1) | \text{H}_2 (p^\ominus), \text{Pt}$ ，电极反应为：



在 25°C 时，配制 $a_{\text{H}^+}=1$ 的溶液，可取浓度为 $1.184 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液即可，因为此时溶液的 $a_{\pm}\approx 1$ ，可视为 $a_{\text{H}^+}=1$ 。按电极电势的定义，标准氢电极的电极电势恒为零。

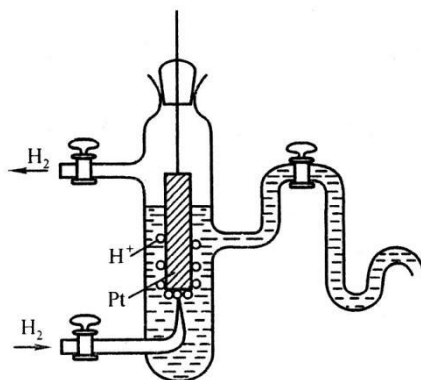


图 9-10 标准氢电极

2. 甘汞电极

甘汞电极的结构可有多种形式，大致可分为市售与实验室自制两种（如图 9-11 所示）。实验室制作甘汞电极的方法是：在玛瑙研钵中放入几滴汞，然后将分析纯的甘汞放入其中进行研磨，再以 KCl 溶液调制成糊状，将这一甘汞糊小心地铺在电极管内的汞面上，然后根据需要注入指定浓度的 KCl 溶液。甘汞电极的电极电势随温度的变化而改变，使用时须根据实验温度校正其电极电势。

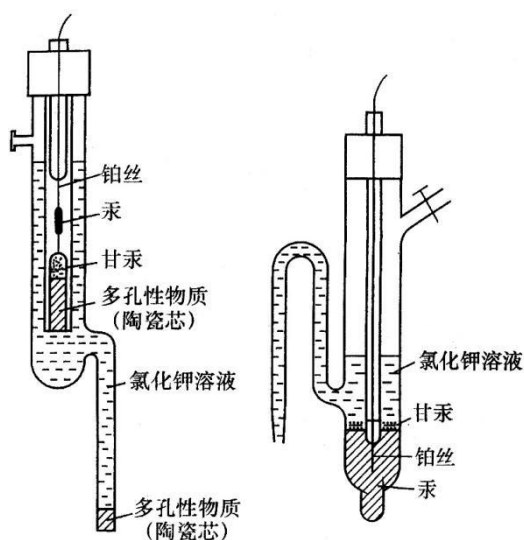
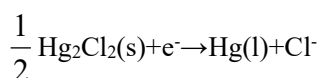


图 9-11 甘汞电极的结构 (a 市售; b 自制)

甘汞电极的电极反应为：



该电极具有稳定的电极电势，可表示为：

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-)$$

式中 E^{\ominus} 为甘汞电极的标准电极电势，298.2 K 时 $E^{\ominus} = 0.2680 \text{ V}$ ，电极电势 E 取决于 Cl^- 的活度。甘汞电极按着 KCl 溶液的浓度可有： $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和饱和式三种。各种甘汞电极电势与温度的关系如下：

KCl 的浓度	电极电势与温度关系
$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$E / \text{V} = 0.3365 - 6 \times 10^{-5} (t / ^{\circ}\text{C} - 25)$
$1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$E / \text{V} = 0.2828 - 2.4 \times 10^{-4} (t / ^{\circ}\text{C} - 25)$
饱和	$E / \text{V} = 0.2438 - 6.5 \times 10^{-4} (t / ^{\circ}\text{C} - 25)$

t 为摄氏温度