

## 物理化学实验改进：原电池电动势与液接电势的测定

徐开颜<sup>1</sup>, 高梅霞<sup>1</sup>, 方正法<sup>1</sup>, 杨素芳<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> 湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081

<sup>2</sup> 湖南师范大学化学化工国家级实验教学示范中心, 长沙 410081

**摘要:** 本文针对原电池电动势测定实验中被忽略的液接电势, 设计了一套测定原电池总电动势的实验装置, 将其纳入实验内容, 并引入液接电势、可逆电池电动势与原电池总电动势的关系的探究。改进装置简单、成本低, 所测液接电势具有较好的稳定性、重现性。改进后的实验更完整、真实地体现了原电池总电动势的组成, 而非仅仅局限于可逆电池电动势的测定, 有助于学生建立完整、正确的原电池认知和电化学知识体系。此外, 测出的浓差液接电势可应用于离子迁移数的计算, 将电动势法测离子迁移数融入教学, 实现课程融合, 提升学生对知识的综合运用能力。

**关键词:** 液接电势; 可逆电池电动势; 半透膜

**中图分类号:** O64; G64

## Improvement of Physical Chemistry Experiment: Measurement of Electromotive Force and Liquid Junction Potential of Primary Batteries

Kaiyan Xu<sup>1</sup>, Meixia Gao<sup>1</sup>, Zhengfa Fang<sup>1</sup>, Sufang Yang<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China.

<sup>2</sup> National Demonstration Center for Experimental Chemistry and Chemical Engineering Education, Hunan Normal University, Changsha 410081, China.

**Abstract:** Expanding upon the "Basic Physical Chemistry Laboratory" module focused on the measurement of primary battery electromotive force (EMF), this paper introduces a novel experimental design. The design incorporates the often-neglected liquid junction potential, investigating its relationship with reversible battery EMF and the total EMF of the primary battery. The revised apparatus is cost-effective, straightforward, and offers stable and reproducible measurements for liquid junction potential. This improved experiment provides a more comprehensive and accurate representation of the components contributing to the total EMF of the primary battery, transcending the limitations of merely measuring reversible battery EMF. As a result, the experiment aids students in forming a well-rounded and accurate understanding of primary batteries and the underlying principles of electrochemistry. Furthermore, the measured liquid junction potential is applicable in calculating ion transference numbers, allowing for the integration of this advanced concept into the curriculum and thereby bolstering students' comprehensive skill set.

**Key Words:** Liquid junction potential; Reversible battery electric potential; Semi-permeable membrane

### 1 引言

原电池电动势的测定是物理化学教学中电化学部分最重要的实验之一。液接电势是物理化学教

收稿: 2023-07-20; 录用: 2023-09-01; 网络发表: 2023-09-05

\*通讯作者, Email: yangsu03-11@163.com

基金资助: 湖南师范大学校级教学改革项目(校行发教字[2015] 90 号)

学中的重要概念<sup>[1]</sup>, 作为原电池电动势的组成部分, 普遍存在于各种原电池中, 即使使用盐桥也仅能部分抵消。正确理解液接电势的形成过程, 对学习相关电化学知识起到关键作用。准确测定浓差电池液接电势, 结合理论知识可用于求算溶液离子迁移数。

现行物理化学实验教材中对于原电池电动势测定实验<sup>[2,3]</sup>, 仅局限于应用Nernst方程验证电极电势与可逆电池电动势的数值关系, 而对于液接电势部分均以盐桥加以抵消, 未具体探讨液接电势对于原电池总电动势的贡献及其具体数值关系。事实上在某些原电池中, 液接电势非但不会削弱可逆电池电动势, 反而会增加原电池电动势<sup>[4,5]</sup>。且严格来说, 凡是具有不同溶液接触面的电池均是热力学不可逆的。使用盐桥抵消液接电势的做法仅能近似测得原电池总电动势中可逆的部分, 而不能代表完整的原电池电动势, 这使得学生对于原电池电动势的认知不够完整, 既不能直观真实地学习到原电池电动势的建立过程, 也缺少了对于液接电势的完整实验学习经历, 甚至会形成“只有用盐桥抵消了液接电势测出的才是原电池电动势”的思维定式。

为了加深学生对于原电池电动势建立过程的理解, 明确液接电势、可逆电池电动势与原电池总电动势的关系, 本文对原电池电动势的测定实验<sup>[2]</sup>进行改进。在原实验基础上设计了两组包含不同类别液接电势的原电池, 且各自对于原电池总的电动势分别具有削弱和增加效果。制作出可准确测定包含液接电势的原电池总电动势的装置。此外测出的浓差电池液接电动势也可用于计算溶液的离子迁移数, 以高效、准确的电动势法测离子迁移数<sup>[6]</sup>, 替代耗时久、操作要求高的希托夫法、界面移动法, 进一步实现课程融合, 提高实验效率。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原理

设计浓差电池  $\text{Cu(s)} | \text{CuSO}_4(a_1) | \text{CuSO}_4(a_2) | \text{Cu(s)}$ , ( $a_1 < a_2$ )。对于阳离子可逆的浓差电池<sup>[7]</sup>, 阳极一侧(负极, 位于左侧)溶液的活度 $a_1$ 小于阴极一侧(正极, 位于右侧)溶液的活度 $a_2$ 。右侧溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子均会向左侧扩散, 而 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子的迁移速率快于  $\text{Cu}^{2+}$ 离子, 故界面处左侧会有过剩的 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子, 带负电, 界面处右侧会有过剩的  $\text{Cu}^{2+}$ 离子, 带正电, 于是如图1(左)所示, 界面处产生了液接电势差。显然这种电势差的建立对于原电池中离子的电迁移, 即负离子向阳极移动, 正离子向阴极移动具有阻碍作用, 故得本例中液接电势的存在削弱了电池总电动势。根据公式

$$E_j = \left( \frac{t_+}{z_+} - \frac{t_-}{z_-} \right) \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_1}{a_2} \right) \quad (1)$$

由 $t_+ < t_-$ ,  $a_1 < a_2$ , 可得此浓差电池的液接电势 $E_j > 0$ 。而由于此液接电势的存在削弱了电池总电动势 $E_{\text{总}}$ , 可得电池总电动势 $E_{\text{总}}$ 与无液接电势原电池电动势 $E_{\text{无}}$ , 液接电势 $E_j$ , 三者之间的数值关系为 $E_{\text{总}} = E_{\text{无}} - E_j$ 。

事实上, 当 $E_j < 0$ 时, 液接电势的形成会增加电池总电动势; 当 $E_j > 0$ 时, 液接电势的形成会削弱电池总电动势。即关系式 $E_{\text{总}} = E_{\text{无}} - E_j$ , 都是成立的<sup>[5]</sup>。

对于浓差电池  $\text{Cu(s)} | \text{CuSO}_4(a_1) || \text{CuSO}_4(a_2) | \text{Cu(s)}$  无液接电势的电动势, 其数值可通过盐桥抵消液接电势测得。

$$E_{\text{无}} = \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_2}{a_1} \right) = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_2}{a_1} \right) \quad (2)$$

对于电池  $\text{Cu(s)} | \text{CuSO}_4(a_1) | \text{CuSO}_4(a_2) | \text{Cu(s)}$ , 可根据半透膜(玻璃纸)的性质(能阻隔两侧溶液不至于互溶, 但又可使溶液中的离子缓慢渗透, 故可以形成较大的、较均匀的接触面, 从而形成液接电势)自制塑料固定装置测得电池总电动势 $E_{\text{总}}$ 。利用关系式 $E_{\text{总}} = E_{\text{无}} - E_j$ , 则可间接测出液接电势 $E_j$ 。将 $z_+ = z_- = 2$ 代入式(1), 由于 $R$ 、 $F$ 为常数 $T$ 、 $a_1$ 、 $a_2$ 已知, 间接测出液接电势 $E_j$ 后, 通过(3)式即可求得  $\text{Cu}^{2+}$ 的离子迁移数 $t_+$ 。

$$E_j = (t_+ - t_-) \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_1}{a_2} \right) = (2t_+ - 1) \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_1}{a_2} \right) \quad (3)$$

对于锌铜电池  $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(\text{m}) | \text{CuSO}_4(\text{m}) | \text{Cu}$ , 也存在液接电势, 与铜浓差电池液接电势不同, 它是两侧溶液浓度相同而离子种类不同导致的。此类液接电势数值满足Lewis-Sargent公式<sup>[8,9]</sup>:

$$E_j = \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{A_{m,1}}{A_{m,2}} \right) \quad (4)$$

$A_{m,1}$ 、 $A_{m,2}$ 分别为 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{CuSO}_4$ 溶液的摩尔电导率,  $A_{m,1} < A_{m,2}$ 、 $E_j < 0$ , 由前文推测此液接电势的形成总会增加电池总电动势。以摩尔电导率为溶液中离子移动快慢的指标, 建立锌铜电池液接电势的形成模型, 如图1(右)所示, 与铜浓差电池的液接电势效果图1(左)相反, 具有增强作用。

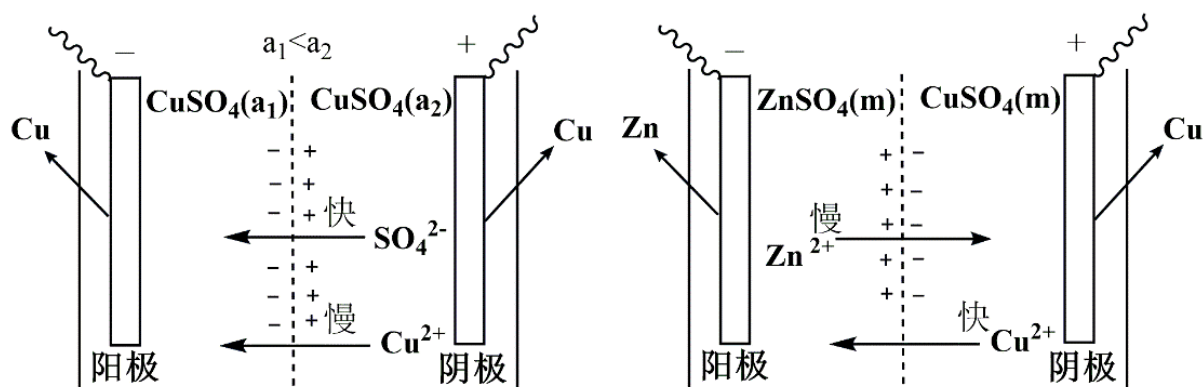


图1 铜浓差电池(左)及锌铜电池(右)液接电势形成原理图

## 2.2 主要原料及仪器

硫酸铜(分析纯), 硫酸锌(分析纯), 氯化钾(分析纯), 无水乙醇(分析纯), 稀硫酸( $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 铜棒四根(纯度99.995%), 粗铜棒一根, 锌棒两根(纯度99.995%), 半透膜若干(本实验对半透膜的要求并不高, 市面上常见的中学教具赛璐玢玻璃纸即可满足实验测定需求)。

烧杯, 量筒, 胶头滴管, 玻璃棒, 塑料固定套壳, 砂纸, 滤纸, 恒温磁力搅拌器, 电镀装置(WANPTEK固测程控直流电源KPS1005D, 电流表, 导线若干), EM-3C数字式电位差计(南京大万科教), INESA DTS-1C电导率仪。

## 2.3 改进实验步骤

### 2.3.1 电极的制备

用砂纸打磨铜棒至表面光亮, 擦净, 置于电镀液中(100 mL水中溶解9.6 g硫酸铜, 6.4 mL无水乙醇, 17 mL  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸<sup>[3]</sup>)。控制电流密度 $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 每根待镀铜棒浸入电镀液的长度为2.5 cm, 电镀时长20 min。高纯度锌棒打磨处理即可。

### 2.3.2 半透膜装置的组装

如图2所示, 将固定有半透膜的壳套塑料曲面侧紧贴杯壁置于50 mL洁净干燥烧杯中, 先将20 mL电解质溶液沿塑料壁缓慢倒入自制简易半透膜装置内(图示橙色部分), 检查未有溶液渗出后, 再将20 mL另一种所需电解质溶液沿烧杯壁倒入另一侧(图示绿色部分), 即可充当连通正、负极的“桥梁”, 用于测定有液接电势电池的总电动势。

### 2.3.3 电池的组装及电动势的测定

- $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 (c_1 = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{CuSO}_4 (c_2 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Cu}$
- $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 (c_1 = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{CuSO}_4 (c_2 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Cu}$
- $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{CuSO}_4 (0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Cu}$
- $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{CuSO}_4 (0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Cu}$

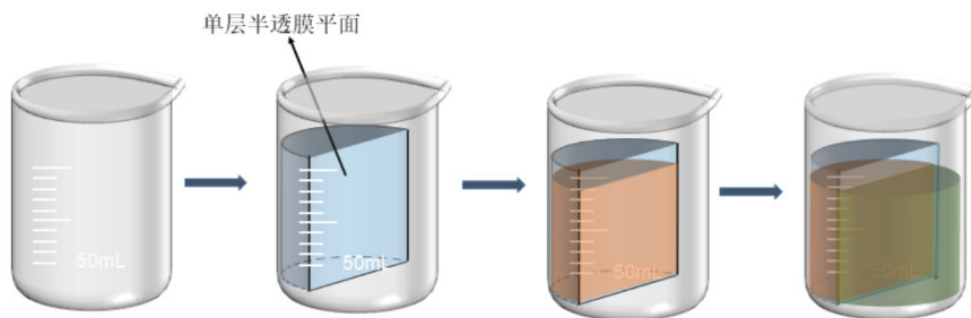


图2 半透膜装置组装示意图

电子版为彩图

如图3所示组装各电池。使用电位差计，将饱和氯化钾溶液作为盐桥，抵消液接电势，以“盐桥组”测得a、c电池无液接电池电动势 $E_{\text{无}}$ ，以“半透膜组”测得b、d电池总电动势 $E_{\text{总}}$ 。注意：在每60 mL的稀硫酸铜溶液中均加入1滴 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀硫酸溶液，以防止铜离子水解<sup>[10]</sup>。

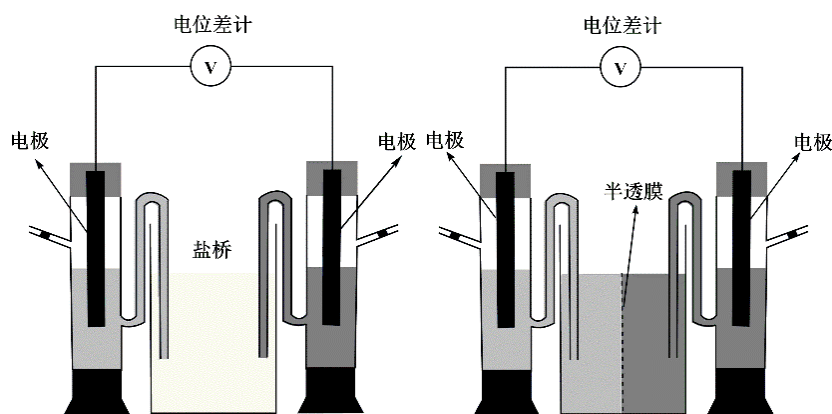


图3 “盐桥组”(左)及“半透膜组”(右)装置示意图

### 2.3.4 电解质溶液电导率的测定

用电导率仪分别测量 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸锌溶液和 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸铜溶液(同样滴加稀硫酸防止水解)的电导率 $\kappa_1$ 、 $\kappa_2$ ，经单位换算可得它们的摩尔电导率 $A_{m,1}$ 、 $A_{m,2}$ 。

## 2.4 数据处理与讨论

### 2.4.1 理论值计算

由极限摩尔电导率<sup>[11]</sup>求得硫酸铜溶液中铜离子的理论离子迁移数 $t_+ = 0.404$ 。25 °C下 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CuSO}_4$ 的平均活度因子<sup>[12]</sup>为0.16， $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CuSO}_4$ 的平均活度因子为0.41。根据式(2)求得理论无液接电池电动势 $E_{\text{无}} = 17.48 \text{ mV}$ 。根据式(3)求得理论液接电势 $E_j = 3.36 \text{ mV}$ 。

25 °C下 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{ZnSO}_4$ 的平均活度因子<sup>[12]</sup>为0.15，铜电极的氢标还原电极电势<sup>[1]</sup> 0.34 V，锌电极的氢标还原电极电势 $-0.76 \text{ V}$ 。由Nernst方程计算得理论无液接电池电动势 $E_{\text{无}} = 1100.83 \text{ mV}$ 。测得实验条件下(溶液温度25 °C，空气湿度53%)  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸锌溶液的电导率 $\kappa_1 = 5.19 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ， $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸铜溶液(滴加稀硫酸)的电导率 $\kappa_2 = 6.28 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，经单位换算并根据Lewis-Sargent公式计算得理论液接电势 $E_j = -2.45 \text{ mV}$ 。

### 2.4.2 实验结果与讨论

有关铜浓差电池的实验数据如图4所示。可以看出“半透膜组”所测电池总电动势 $E_{\text{总}}$ 小于“盐

桥组”测得无液接电池电动势 $E_{\text{无}}$ ，证明了在此电池中液接电势的存在削弱了总电动势，由此可推导出铜浓差电池液接电势的形成过程。

实验测得铜浓差电池无液接电池电动势的平均值 $E_{\text{无}} = 18.03 \text{ mV}$  (标准偏差 $s = 0.49 \text{ mV}$ , 相对标准偏差 $\text{RSD} = 2.7\%$ )，电池总电动势的平均值 $E_{\text{总}} = 14.59 \text{ mV}$  (标准偏差 $s = 0.96 \text{ mV}$ , 相对标准偏差 $\text{RSD} = 6.6\%$ )，根据关系式 $E_{\text{总}} = E_{\text{无}} - E_{\text{j}}$ 求得实验液接电势 $E_{\text{j}} = 18.03 - 14.59 = 3.44 \text{ mV}$ ，其数值与理论值 $3.36 \text{ mV}$ 相符，故可将测出的液接电势应用于离子迁移数的计算。据公式(3)求得铜离子迁移数 $t_{+} = 0.402$ ，与理论值 $0.404$ 相近。

有关锌铜电池的实验数据如图5所示，可以看出“半透膜组”所测电池总电动势 $E_{\text{总}}$ 大于“盐桥组”所测得无液接电池电动势 $E_{\text{无}}$ ，证明了在此电池中液接电势的存在增强了总电动势，由此可推导出锌铜电池液接电势的形成过程。

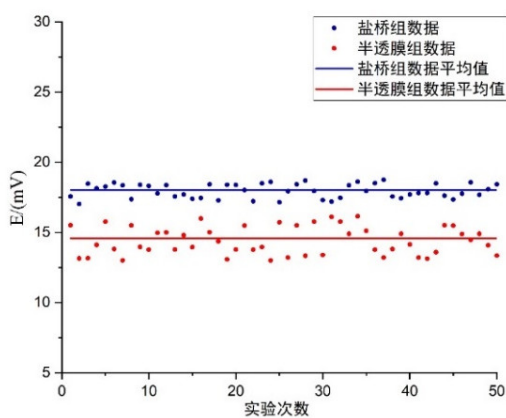


图4 有关铜浓差电池的实验数据散点图

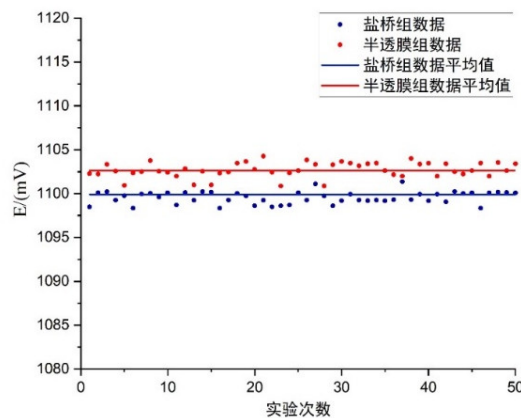


图5 有关锌铜电池的实验数据散点图

实验测得锌铜电池无液接电池电动势的平均值 $E_{\text{无}} = 1099.91 \text{ mV}$  (标准偏差 $s = 0.69 \text{ mV}$ , 相对标准偏差 $\text{RSD} = 0.063\%$ )，电池总电动势的平均值 $E_{\text{总}} = 1102.64 \text{ mV}$  (标准偏差 $s = 0.84 \text{ mV}$ , 相对标准偏差 $\text{RSD} = 0.077\%$ )，根据关系式 $E_{\text{总}} = E_{\text{无}} - E_{\text{j}}$ 求得实验液接电势 $E_{\text{j}} = 1099.91 - 1102.64 = -2.73 \text{ mV}$ ，其数值与理论值 $-2.45 \text{ mV}$ 相符。

用相对标准偏差表示测量精密度，可以看出本实验的可重现性较好。此外相较于无液接电池电动势 $E_{\text{无}}$ ，电池总电动势数值 $E_{\text{总}}$ 的相对标准偏差稍大，反映出在同一条件下液接电势的测定受操作、环境等因素的影响相对较大，可推测出电池总电动势 $E_{\text{总}}$ 由于包含了液接电势，其形成过程与使用盐桥测出的 $E_{\text{无}}$ 即只含数值能快速稳定的可逆部分电池电动势不同，是不可逆的离子扩散过程。显然这一过程受外界影响较大且需要一定时间才能达到稳定的平衡。

在实验过程中我们发现，空气相对湿度对“半透膜组”实验结果的精密度、准确度的影响较大。将所测结果按空气相对湿度进行分类、比较。如表1所示，当空气较干燥时所测数据具有较好的精密度、准确度，而当空气相对湿度较大时，所测结果波动较大，精密度、准确度均较差。由此可见，本实验适于在空气干燥的条件下(相对湿度在30%–60%)进行。推测在潮湿环境下，会加剧电极表面的氧化、腐蚀。故建议在实际教学实验时，将电极和半透膜保存在干燥器中备用。

### 3 结语

本文对物理化学实验原电池电动势的测定进行改进，利用半透膜的物理性质设计简易实验装置，测得液接电势数值接近理论值，测得的浓差液接电势可间接求得离子迁移数。且装置简单、材料易得，如本实验所用半透膜均为中学教学常见的赛璐玢玻璃纸(即高中生物渗透实验的演示教具)，易

操作、耗时短。铜浓差电池与锌铜电池液接电势的不同效果有助于学生以辩证思维理解液接电势的影响。且将原电池电动势的测定、液接电势的性质探究以及电动势法测离子迁移数有机结合,丰富了教学内容,有利于学生对于电化学相关知识的整体理解与把握,提升学生对知识的综合运用能力。

表1 空气相对湿度对于“半透膜组”实验结果精确度的影响

相关变量	铜浓差电池 $E_{\text{总}}/\text{mV}$		锌铜电池 $E_{\text{总}}/\text{mV}$	
	30-60	60-95	30-60	60-95
空气相对湿度/%	30-60	60-95	30-60	60-95
平均值 $\bar{E}_{\text{总}}/\text{mV}$	14.59	15.88	1102.64	1098.43
测定次数 $n$	50	50	50	50
标准偏差 $s/\text{mV}$	0.96	1.4	0.84	1.8
相对标准偏差RSD/%	6.6	8.7	0.077	0.16

对于本改进方案设计的锌铜电池液接电势的测定,由于该原电池电动势(1100.83 mV)相对于液接电势(-2.45 mV)过大,且液接电势的测定数值具有波动性,常规实验教学条件下难以控制,可作为课后拓展融入本科教学中。

#### 参 考 文 献

- [1] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2018: 21-75, 486.
- [2] 东北师范大学, 华东师范大学, 上海师范大学, 等. 物理化学实验, 第2版. 长春: 东北师范大学出版社, 1982: 143-150.
- [3] 杜光智. 物理化学实验. 第1版. 武汉: 武汉大学出版社, 2000: 81-88.
- [4] 王清华. 科技资讯, 2009, No. 1, 34.
- [5] 宋建华, 张建华, 苏育志. 大学化学, 2006, 21 (6), 43.
- [6] 孟德坤, 周南, 林世泉, 周爱秋, 林猛, 张树永. 大学化学, 2021, 36 (12), 2101007.
- [7] 刘均玉, 周发青. 大学化学, 2008, 23 (2), 59.
- [8] 哈曼, 哈姆内特, 菲尔施帝希. 电化学. 陈艳霞, 夏兴华, 蔡俊, 译. 北京: 化学工业出版社, 2009: 78-83, 147.
- [9] 巴德, 福克纳. 电化学方法原理和应用. 第2版. 邵克华, 朱果逸, 董献堆, 等译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 48-50.
- [10] 李桂林, 李国兴, 陆艳. 化学教学, 2019, No. 11, 61.
- [11] 印永嘉, 奚正楷, 张树永. 物理化学简明教程. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2018: 223-258.
- [12] 朱元保, 沈子琛, 张传福, 黄德培, 虞振新, 龚洪忠. 电化学数据手册. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1985: 20, 43.