

苏州大学物理学院（能源学院）2011级新能源材料与器件本科班
《电极过程动力学基础》讲义

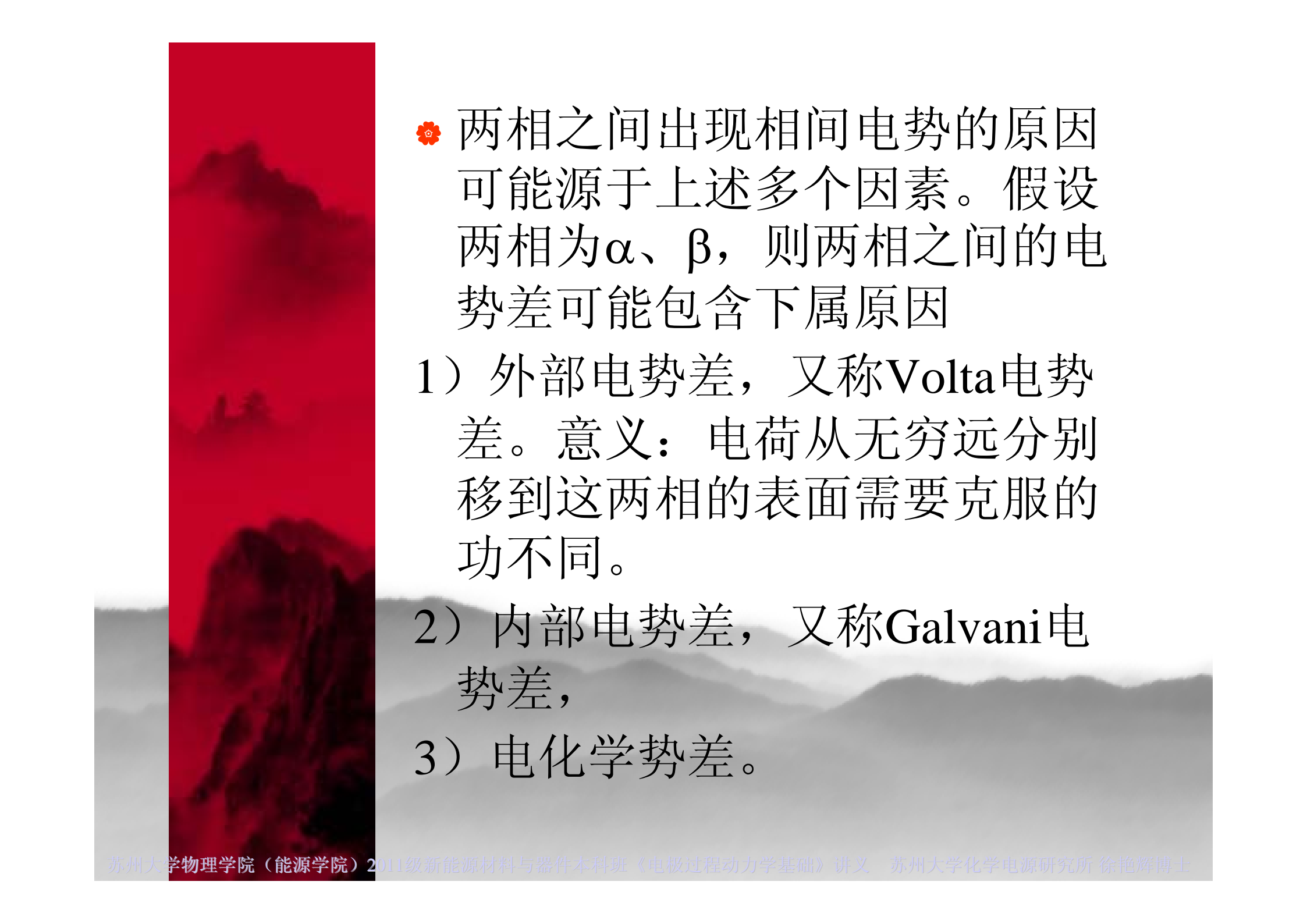
第六节 相间电势

徐艳辉 博士

苏州大学化学电源研究所

孤立相的几种势介绍：

- ❁ 电荷从无穷远到孤立相内部，需要克服：
1) 电场力；2) 孤立相与电荷之间的非电场力。
- ❁ 1) 从无穷远到孤立相表面，短程力还未发生，此时的作用就是长程的库仑力。所做的功相当于球体所带净电荷引起的电势，这个是外部电势 ψ 。
- ❁ 2) 电荷从外表面进入体相内部。包括了表面电势 χ 对它的作用，还包括电荷与物质粒子之间的短程相互作用（化学作用），相应的称为化学势。其中，外部电势与表面电势和称为内部电势 ϕ ，它与孤立相所带净电荷以及电荷在表面的分布有关。内部电势与化学势的和称为电化学势 μ 。



❁ 两相之间出现相间电势的原因可能源于上述多个因素。假设两相为 α 、 β ，则两相之间的电势差可能包含下属原因

1) 外部电势差，又称Volta电势差。意义：电荷从无穷远分别移到这两相的表面需要克服的功不同。

2) 内部电势差，又称Galvani电势差，

3) 电势差。

两相直接接触时的外部电势差，
对应于两相电子逸出功之差；

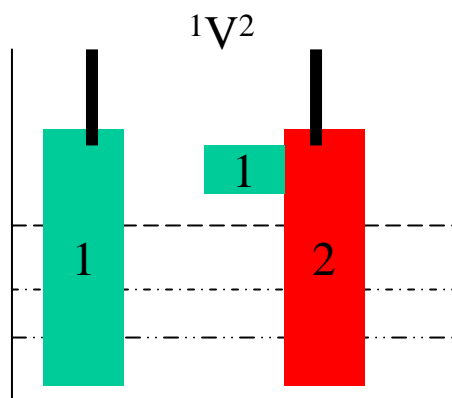
两相之间接触后的内部电势差等
于两相中电子化学势差。

逸出功概念：电荷从某相中逸出
时，必须摆脱与该相物质之间的
短程相互作用，跃出表面时
还必须克服表面电势的作用，
克服这些作用需要做的功就是
逸出功

测量相间电势的可能性：周仲柏给出了详细的推导，我在此给出总结。假设是两个电子导电相相互接触，接触后

- 1) 因为两相中电子化学势之差不可直接测量，两相之间内部电势差不可测量，除非两相是相同的物质；
- 2) 两相之间的外部电势差，又称为接触电势差，是一个可以直接测量的参数；

小结：目前给出了外部电势、内部电势、表面电势和化学势、电化学势、逸出功的物理意义，或者说是定义。



图中，相1和2还有溶液相s构成电化学体系，电动势为

$${}^1V^2 = {}^1\Delta^s\phi + {}^s\Delta^2\phi + {}^2\Delta^1\phi$$

物理意义：电池电动势是电极1/溶液界面、电极2/溶液界面、电极2/电极1界面，共计三个界面上内部电势差的代数和。

如果把相1接触到相2，但不接触溶液，

此时，效果与前者相同，但是可以让公式推导更加方便

得到：

$${}^1V^2 = {}^1\Delta^s\psi + {}^s\Delta^2\psi + {}^2\Delta^1\psi$$

物理意义：电池电动势可以看作是三个界面上外部电势差的代数和

一个错误的观点：电池电动势看成是两个电极/溶液界面的电势差的代数和的观点是不正确的，它忽略了两个电极之间由于电子交换引起的接触电势差。

- ❁ 电极体系概念：具有电子导电性的物相和具有离子导电性的物相相互接触，就形成了电极体系，简称电极。习惯上称电极体系中的电子导电相为电极。
- ❁ 电极电势：指电子导电相与离子导电相之间的内部电势差，这也称为绝对电极电势，他无法直接测量。
- ❁ 相对电极电势：目前都采用这种方法，通常说的电极电势，实际上指的是相对电极电势。它指：任一电极M与标准氢电极组成无液接界电势的电池后，则M电极的电极电势，即，电池开路时M电极导线的内电势与标准氢电极导线的内电势之差，是相对于标准氢电极的电极电势而言的
- ❁ 参比电极的采用，是不得已而为之，是因为绝对电极电势不可测。但是，即使可测，也没有什么实际意义，因为我们关心的是，界面电势改变对反应速度的影响，而使用参比电极后，界面电势的改变是可以直接测量的，这就够了。

- ❁ 为了研究界面的性质，应当选择那些“理想极化电极”；
- ❁ 为了选择好的参比电极，必须选择“理想可逆电极”
- ❁ 说明一点：备课到此发现课程表上课程名称是“电化学原理与测试技术”，不过我还是着重讲电化学原理部分，也就是基础部分，各种测试技术，从应用角度来说就是使用公式测某几个参数，表面看起来这并不需要知道一定的电极过程动力学基础知识就可以了。不过，每种电化学测试技术存在什么局限？公式的适用范围是什么？为什么亚扁的阻抗高频半圆不能用无限的电阻、电容并联来表示，虽然这样拟合效果更好？等等这些都需要一定的基础知识。
- ❁ 所以我还是以基础为主，重在概念的理解。

作

业

- ❁ 电池电动势看成是两个电极/溶液界面的电势差的代数和的观点，对不对，为什么
- ❁ 解释电极体系概念
- ❁ 解释电极电势概念
- ❁ 为什么绝对电极电势对电化学研究来说，即使可测也是没有意义的
- ❁ 为了研究界面的性质，应当选择那些“理想极化电极”，为什么；
- ❁ 为了选择好的参比电极，必须选择“理想可逆电极”，为什么
- ❁ 电池两电极的导线采用不同的导电材料，会不会影响电池电动势的测量，为什么
- ❁ 根据下页的图，可以得到哪些结果
- ❁ 根据后页的表E.1，给出各个电极反应的绝对电极电势（标准氢电极的绝对电势是4.61V）

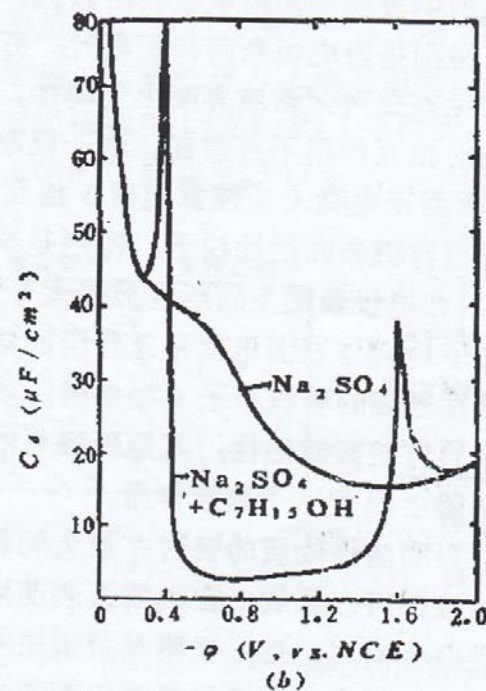
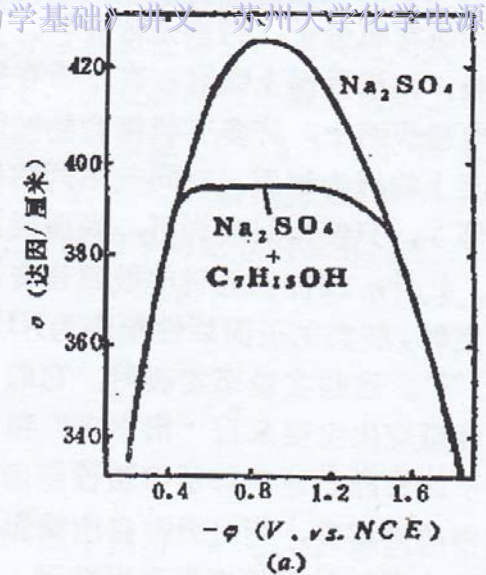


图 2-30 在含有和没有 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ 的 Na_2SO_4 溶液 (0.5mol/L) 中汞电极的电毛细曲线 (a) 和微分电容曲线 (b)

此图来自于周仲柏的书

表.1

TABLE E.1	
Reaction	Potential, V
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0.158
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.409
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0.851
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.230
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.800
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1.68
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	~+1.2