

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

## 第五节 电化学平衡与电化学极化

徐艳辉 博士

苏州大学化学电源研究所

[xyhsuda@gmail.com](mailto:xyhsuda@gmail.com)

# 平衡电极电位

❖ 根据前面的推导，平衡条件下存在

$$\varphi = \varphi_{\text{平}} \quad i_a = i_c$$

此时没有净反应发生

$$i_a = nFz_a c_R \exp\left(-\frac{W_1^0 - \beta nF\varphi_{\text{平}}}{RT}\right) \quad i_c = nFz_c c_O \exp\left(-\frac{W_2^0 + \alpha nF\varphi_{\text{平}}}{RT}\right)$$

写成对数，整理后得到

$$\varphi_{\text{平}} = \varphi_{\text{平}}^{0'} + \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{c_O}{c_R}$$

?作业，推导出它的具体形式，  
需要具体的推导过程

这是利用动力学方程推导出来的Nernst公式，他和用热力学推导出来的是一样的。

$\varphi_{\text{平}}$  含义：1) 不含有任何杂质条件下， $\varphi_{\text{平}}$ 与交换电流没有任何关系。

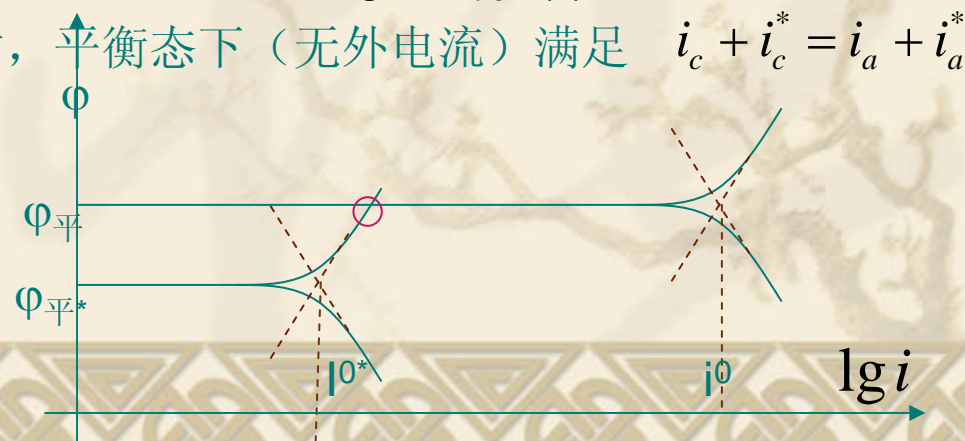
2) 实际体系中杂质是难免的，即，除了反应  $O + ne \leftrightarrow R$

还存在另外一个反应  $O^* + ne \leftrightarrow R^*$  此时，平衡态下（无外电流）满足  $i_c + i_c^* = i_a + i_a^*$

如果  $i^0 \gg i^{0*}$

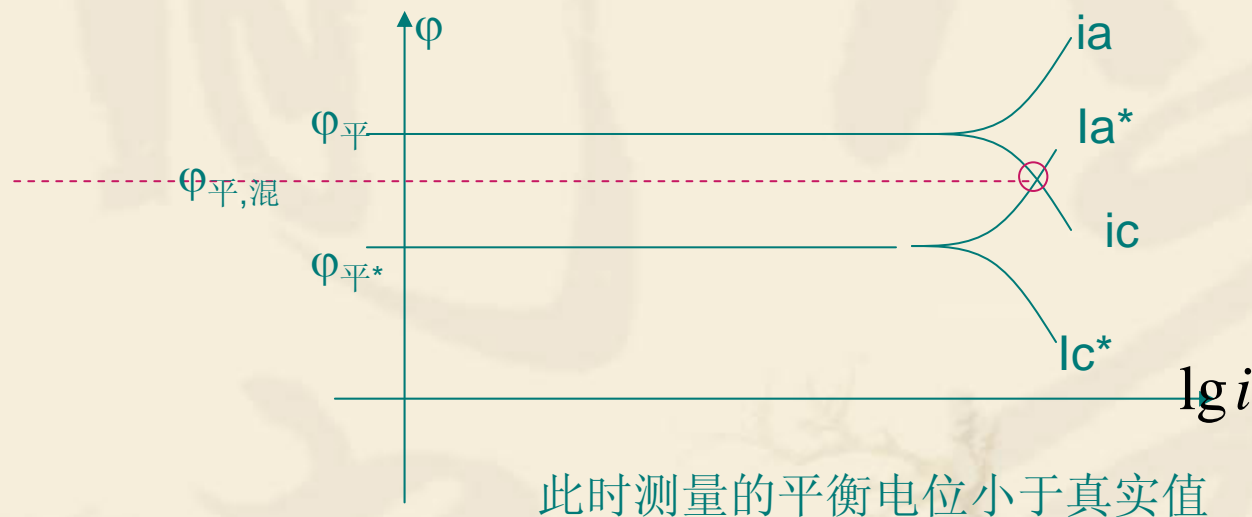
那么， $i_c \approx i_a \approx i^0$

此时，体系的平衡电位受杂质影响很小  
如图所示



# 平衡电极电位

如果  $i^{0*} \gg i^0$ ，那么情形正好相反。如果这两个值数量级接近，此时分成两种情况。如果  $\phi_{\text{平}} > \phi_{\text{平}^*}$ ，那么存在  $i_c \approx i_a^*$ ，此时情景如图所示



如果  $\phi_{\text{平}} < \phi_{\text{平}^*}$ ，那么.....作业题，画出此时的情形，给出此时存在的电流关系

表面上看，热力学平衡电位建立与交换电流数值无关，因为建立的判据就是阳极反应与阴极反应速度相等，与绝对值无关。不过，这是无杂质的情形。水溶液中一些杂质的反应电流可以达到  $E-6A/cm^2$ ，因此，一个体系的平衡电位建立需要其具有  $E-4A/cm^2$  的交换电流。这就是为什么用于建立平衡氢电极的电极材料常采用 Pt ( $i_0 = E-3A/cm^2$ ) 和 Pd ( $i_0 = E-4A/cm^2$ )，在高氢过电位金属电极（比如 Hg）上不会建立起氢的平衡电位。



# 电化学极化动力学特征：1）一般的

考虑目标反应



当有阳极电流 $I_a$ 通过时，此时的动力学方程为

$$I_a = i_a - i_c = i^0 \left[ \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta_a\right) - \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a\right) \right]$$

当有阴极电流 $I_c$ 通过时，此时的动力学方程为

$$I_c = i_c - i_a = i^0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_c\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta_c\right) \right]$$

\*\*\*记住，前边推导的单向反应绝对速度中的过电位下标，是针对过程而言，当施加过电位后，都遵从外部施加的过电位

以阳极反应为例，它变形为

$$I_a = i^0 \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a\right) \left[ \exp\left(\frac{n F}{RT} \eta_a\right) - 1 \right]$$

$$\lg \frac{1}{i^0} + \frac{\alpha n F}{2.3 RT} \eta_a = \lg \left[ \frac{\exp\left(\frac{n F}{RT} \eta_a\right) - 1}{I_a} \right]$$

作图，得到直线，根据截距和斜率可计算相应的参数

## 续：阴极反应

变形

$$I_c = i^0 \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta_c\right) \left[ \exp\left(\frac{n F}{RT} \eta_c\right) - 1 \right]$$

$$\lg \frac{1}{i^0} + \frac{\beta n F}{2.3 RT} \eta_c = \lg \left[ \frac{\exp\left(\frac{n F}{RT} \eta_c\right) - 1}{I_c} \right]$$

作图，得到直线，根据截距和斜率计算参数

\*\*\*电极过程动力学中对于同一个公式常常有各种变形形式，看起来眼花缭乱，实际上仅仅是为了讨论的方便，或者是给出一种数据处理方法而已

## 电化学极化动力学特征：2）线性区

如果  $|I| \ll i^0$  过电位很小，此时将动力学方程指数部分泰勒级数展开，得到

$$I_c = i^0 \frac{nF}{RT} \eta_c \longrightarrow \frac{\eta_c}{I_c} = \frac{RT}{i^0 nF} = R_{c,r} \quad \text{电化学反应电阻}$$

$$I_a = i^0 \frac{nF}{RT} \eta_a \longrightarrow \frac{\eta_a}{I_a} = \frac{RT}{i^0 nF} = R_{a,r} \quad \text{电化学反应电阻}$$

当  $x \ll 1$   $\exp(x) = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots + \frac{x^n}{n!} \approx 1 + x$

理想可逆电极（理想不极化电极）的概念：对于一个电化学反应，当交换电流很大的时候，反应的电化学反应电阻小，当通过很大的外电路电流时，体系的电极电位改变幅度也很小，我们称这样的电极反应可逆性很大。当交换电流无穷大时，无论通过多大的外电流都不会引起电化学极化，这种电极就是理想可逆电极，又称理想不极化电极。电化学测试中的参比电极具有不极化电极的性质（电极反应的交换电流明显大于仪表输入的电流）



## 电化学极化动力学特征：3）半对数区

如果  $|I| = |i_a - i_c| \gg i^0$  电化学平衡受到破坏，远离平衡电位，忽略较小一项电流，电极反应处于“完全不可逆”状态，存在

举个简单例子，99=100-1

此时可以忽略“1”

$$\left. \begin{aligned} I_a &\approx i_a = i^0 \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta_a\right) \\ I_c &\approx i_c = i^0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_c\right) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{写成半对数形式得到} \\ \text{Tafel公式} \\ \eta = a + b \lg I \end{array}$$

$$\eta_c = -\frac{2.3RT}{\alpha n F} \lg i^0 + \frac{2.3RT}{\alpha n F} \lg I_c$$

$$\eta_a = -\frac{2.3RT}{\beta n F} \lg i^0 + \frac{2.3RT}{\beta n F} \lg I_a$$

利用这个关系可以计算交换电流、传递系数，并利用交换电流与标准速度常数的关系计算出后者。

如果交换电流很小，接近0，那么不需要通过外电流就可以改变电极电势，即理想极化电极。

## 小结

- ❖ 三种三种情况
- ❖ 1) 外电流远大于交换电流
- ❖ 2) 外电流远小于交换电流
- ❖ 3) 一般性的方程，上述相对关系，直接利用前边的方程作图
- ❖ 这里谈论的“可逆”概念与热力学中的不同。
- ❖ 如果存在多个反应，那么每个反应都遵循自身的规律，按照极化曲线叠加的原理得到总的极化曲线。

	$I_0=0$	$I_0$ 较小	$I_0$ 较大	$I_0$ 无穷大
极化特点	理想极化电极	易极化电极	难极化电极	理想不极化电极
“可逆程度”	完全“不可逆”	可逆程度小	可逆程度大	完全可逆
电流-电压关系	电极电位随意改变	半对数	线性（斜率不是0）	与电流坐标轴平行直线



# 控制步骤的概念

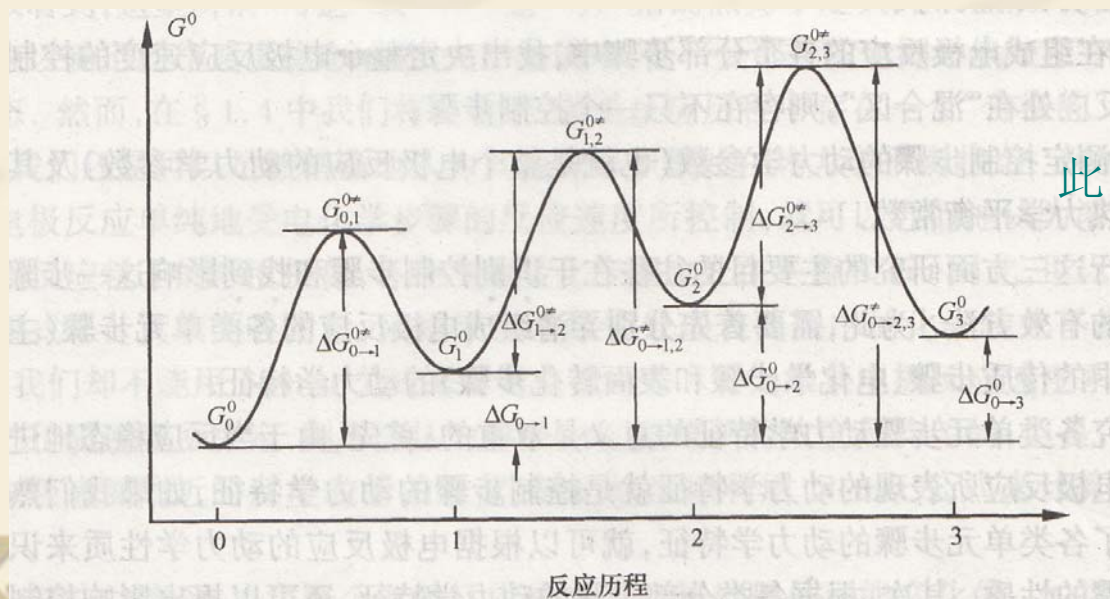
- ❖ 如果反应中包含数个串联的步骤，我们通常假定整个反应受控于其中最慢的步骤，而其它步骤处于平衡态。合理么？？？下面分析

肯定合理。这里学习的地方是这种处理问题的思路、方法

假设三个串联反应，有“ $0 \leftrightarrow 1$ ”“ $1 \leftrightarrow 2$ ”“ $2 \leftrightarrow 3$ ”组成，对应的标准自由能为 $G_i^0$

（ $i=0,1,2,3$ ），活化态的标准自由能为 $G_{j,j+1}^{0*}$ ，各个反应的标准活化自由能为 $\Delta G_{j \rightarrow j+1}^{0*}$ ，任意两个中间态“ $k$ ”“ $p$ ”之间标准自由能的差异为 $G_{k \rightarrow p}^0$ ，

起始态“0”与“ $i \rightarrow j$ ”反应中的活化态之间的标准自由能的差异用 $\Delta G_{0, i \rightarrow j}^{0*}$ 表示，多步骤反应中的能量坐标如图所示



此图来自于查全性的书

分步反应的绝对反应速度为

$$v_{i \rightarrow j} = c_i k_{i \rightarrow j} = \kappa_{i \rightarrow j} \frac{kT}{h} c_i \exp\left(-\frac{\Delta G_{i \rightarrow j}^{0\neq}}{RT}\right)$$

$C_i$ 为中间态的浓度，注意，不是活化态的浓度。假设从“0”态到“i”态之间存在热力学平衡，那么根据

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

存在：

$$K_{0,i} = \frac{c_i}{c_0} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{0 \rightarrow i}^0}{RT}\right)$$

0, i之间的平衡常数。

$$c_i = c_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{0 \rightarrow i}^0}{RT}\right)$$

代入后

$$v_{i \rightarrow j} = c_0 \kappa_{i \rightarrow j} \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{1}{RT} (\Delta G_{0 \rightarrow i}^0 + \Delta G_{i \rightarrow j}^{0\neq})\right) = c_0 \kappa_{i \rightarrow j} \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{1}{RT} \Delta G_{0 \rightarrow i, j}^{0\neq}\right)$$

意义在于：分步反应的绝对速度不仅仅由本步骤的标准活化自由能决定，还与以前各步骤的平衡常数有关系。式中红色圆圈标记的项，是以 $G_0^0$ 为基点的活化能垒的高度。

例子：对于反应“ $1 \leftrightarrow 2$ ”，这个反应的速度，除了与 $\Delta G_{1 \rightarrow 2}^{0\neq}$ 有关系，还与 $\Delta G_{0 \rightarrow 1}^0$ ，即 $K_{0,1}$ 也就是反应“ $0 \leftrightarrow 1$ ”的平衡常数有关系。反应“ $1 \leftrightarrow 2$ ”的总活化能就是以 $G_0^0$ 为基点的活化能垒的高度， $G_{1,2}^{0\neq} - G_0^0$ 而不是图中的 $\Delta G_{1 \rightarrow 2}^{0\neq}$

根据上式，任意两个分步反应“ $m \leftrightarrow n$ ”“ $p \leftrightarrow q$ ”进行的速度之比是

$$\frac{v_{m \rightarrow n}}{v_{p \rightarrow q}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{0 \rightarrow m,n}^{0\neq} - \Delta G_{0 \rightarrow p,q}^{0\neq}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta(\Delta G^{0\neq})_{m,n \rightarrow p,q}}{RT}\right)$$

为两个分步反应活化自由能的差别，就是两个活化能垒的高度差.只要这个差值达到10kJ/mol，反应速度差别就小于2%，也就构成了合格的控制步骤。

??? 提问：此时哪步反应步骤决定了整个反应速度？或者说，哪步是控制步骤？

答案：反应“ $m \leftrightarrow n$ ”是控制步骤

目前已知的反应中大部分活化能不小于50kJ/mol，因此，反应历程中某一个反应步骤的活化能比其余的高10kJ/mol是完全可能的，也就是说，假设一个连续反应中存在一个决定整个反应的反应速度的控制步骤是合理的。如果两个分步反应的活化能垒差小于5kJ/mol，对应的反应速度绝对值差别不超过5~7倍，这种情况下，反应处在混合控制区域。

作业：基于上面的公式，计算一下，两个反应活化能垒差为20kJ/mol、10kJ/mol、kJ/mol、5kJ/mol时反应速度的比值；计算反应速度比值为2%、1%、10%和20%时的活化能垒的差值。假设温度为25度。

提问：上面反应“ $m \leftrightarrow n$ ”反应速度是“ $p \leftrightarrow q$ ”的2%，反应“ $m \leftrightarrow n$ ”是控制步骤，那么反应“ $p \leftrightarrow q$ ”的速度是不是以反应“ $m \leftrightarrow n$ ”的50倍进行的呢？



## 连续反应中存在一个合理的控制步骤，此时认为其它反应处于热力学平衡状态，合理性的分析

假设控制步骤的绝对反应速度是  $v^*$  整个反应的净反应速度为  $v_{\text{净}}$   
 由于可能存在逆反应，所以  $v_{\text{净}} \leq v^*$  按照控制步骤的定义，  
 其它任一分布反应的可能达到的最大的绝对反应速度  $v_{i \rightarrow j}$

满足下述关系  $v_{\text{净}} \leq v^* \ll v_{i \rightarrow j}$

对于反应“ $i \leftrightarrow j$ ”，正向反应速度为

$$v_{i \rightarrow j} = c_i k_{i \rightarrow j} = \kappa_{i \rightarrow j} \frac{kT}{h} c_i \exp\left(-\frac{\Delta G_{i \rightarrow j}^{0\neq}}{RT}\right)$$

红圈框住的两项比值接近1，上式除以下式，得到一个方程，根据

逆向反应速度为

$$v_{j \rightarrow i} = c_j k_{j \rightarrow i} = \kappa_{j \rightarrow i} \frac{kT}{h} c_j \exp\left(-\frac{\Delta G_{j \rightarrow i}^{0\neq}}{RT}\right)$$

“可能”表示实际上不是，实际上是受到了控制步骤限制了

$$v_{\text{净}} = v_{i \rightarrow j} - v_{j \rightarrow i}$$

得到  $\frac{c_j}{c_i} = \exp\left(-\frac{1}{RT}(\Delta G_{i \rightarrow j}^{0\neq} - \Delta G_{j \rightarrow i}^{0\neq})\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{i \rightarrow j}^0}{RT}\right) = K_{i,j}$  得到的方程与热力学公式相同，即平衡关系没有受到破坏

## 上述分析中存在的一些缺点

- 1) 活度与浓度的差别，真正影响反应的是活度，真正的反应速度方程应当是

$$v_{i \rightarrow j} = c_i k_{i \rightarrow j} = \kappa_{i \rightarrow j} \frac{kT}{h} c_i \left( \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\ddagger} \right) \exp \left( - \frac{\Delta G_{i \rightarrow j}^{0\ddagger}}{RT} \right)$$

粒子的活度系数与活化络合物的活度系数

当涉及吸附态时，活度系数的影响更加明显

- 2) 上述方程表述的是单位体积的反应速度，对于界面反应速度，需要加入跃迁距离 $\lambda$ 这个校正项，即

$$v_{i \rightarrow j} = c_i k_{i \rightarrow j} = \kappa_{i \rightarrow j} \frac{kT}{h} c_i \lambda \left( \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\ddagger} \right) \exp \left( - \frac{\Delta G_{i \rightarrow j}^{0\ddagger}}{RT} \right)$$

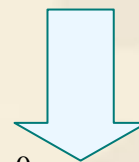
- 3) 前面假设标准活化自由能不变。实际上它是随着电极电位变化而改变的。表面粒子吸附功、吸附活化能以及饱和吸附值都随着电极电位以及覆盖度变化而变化的。电极电位改变后活化能垒高度也会发生变化。

# 交换电流与温度的关系

$$i^0 = \kappa \frac{kT}{h} c_i^s \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT} \varphi_{\text{平}}\right)$$

$$\varphi_{\text{平}}^0 = -\Delta^0 = T\Delta S^0 - \Delta H^0$$

整理后



$$-R \frac{\partial \ln i^0}{\partial \frac{1}{T}} = \Delta H - \alpha \Delta H^0$$

❖ 不过，通常采用形式上的方程，它更加实用一些，也更方便，也便于比较。即

$$i^0 = \text{cons} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{act}}}{RT}\right)$$

好处：避免问题的复杂性，对于同一个反应，不同的实验室结果之间的比较也变得方便



# 作业题

$$I_a = i_a - i_c = i^0 \left[ \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \eta_a\right) - \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} \eta_a\right) \right]$$

- ❖ 如电化学体系中目标反应体系的交换电流与杂质体系的交换电流很接近，利用示意图和简单的解释说明阐述体系的平衡电位与真实平衡电位的关系
- ❖ 已知上述动力学方程，给出线性区方程和大极化条件下的半对数关系。
- ❖ 课堂上的作业。
- ❖ 假设传递系数为0.5，温度为25度，当过电位为5毫伏、10毫伏、15毫伏、20毫伏时使用线性化方程计算的误差多大？当过电位为50毫伏、75毫伏、100毫伏、125毫伏、150毫伏时使用半对数方程计算的结果会引起多大的误差？