

6B 可逆电池的电动势

带电粒子会在电场的作用下做定向运动.对于电子而言,它总是从电势低的地方流向电势高的地方,因而形成电流.我们将从简单的电学和热力学出发推导电池的电动势.

在此之前,我们先简要介绍电势,电动势等电学中的基本概念.

Definition 6B.0.1 电势

电势(electric potential,简记为 eP_{tntl})又称电位,是描述电场中某一点之能量高低性质的物理标量.电场中某处的电势等于处于电场中该位置的单位电荷所具有的电势能,单位为伏特(Volt,符号为V).

Definition 6B.0.2 电压

电压(Voltage,符号为 U)是两点之间的电势差,也就将单位电荷从一点移动到另一点所需要的能量.

Definition 6B.0.3 电动势

在电路学中用电动势(electromotive force,简记为 emf ,符号为 \mathcal{E} 或 E)表示电源将其它形式的能量(如化学能)转化成电能的能力.在电源内部,正电荷从负极被搬运至正极,电源的电动势就定义为从单位正电荷从负极移动到正极时电源提供的能量.

Hint.

如果把一个闭合的电路比喻成一个循环的水流,那么电动势就是把水从低处泵到高处的水泵,电动势越高就意味着水泵越有力,而电压则是水泵出水口和进水口压力差的一个表征数值.电动势表示能力属性,电压表示状态属性.

电动势和电池正负极的电压由闭合电路欧姆定律关联.

Theorem 6B.0.4 闭合电路欧姆定律

在闭合电路中有 $E = U + Ir$,其中 I 为回路电流, r 为电池内阻, U 为电池两极的电压.

因此,只有在回路电流 $I = 0$ 时,电池两极的电压才与电动势相等.这也是电动势测定的依据.

6B.1 可逆电池

我们在3E.2.2中指出,等温等压过程中系统能做的最大非体积功 W_f 等于其Gibbs自由能

的减少值 ΔG .对于电池而言,这一非体积功就是电功 W_e ,Gibbs自由能的减少值就是电池反应的Gibbs自由能 $\Delta_r G$.由于最大功是在可逆过程中达到的,因此为了将电功与电池反应相联系,我们需要保证电池在可逆的条件下进行工作,即电池是**可逆电池**.

Definition 6B.1.1 可逆电池

可逆电池需要满足如下条件.

1. 在无限缓慢的充放电过程中(电流趋近于零),电极反应可正向和逆向进行,电池在近平衡态的状态下工作,且能量转换可逆.
2. 电解质中的离子迁移过程可逆.
3. 电极反应可以逆向进行,没有不可逆的副反应(如气体析出,腐蚀等).

可逆电池的电极被称作**可逆电极**.

上述第一条需要外加电压才能做到,这可以与我们在**2A.3**中讨论的准静态膨胀类比.如果外加电压 U_e 总是比电池电动势 \mathcal{E} 小一个无穷小量,电池就将以无穷小的电流向外放电;反之,如果 U_e 总是比 \mathcal{E} 大一个无穷小量,电池就将被无穷小的电流充电.

如果 U_e 与 \mathcal{E} 的差是不可忽略的常值,那么电池就将以一定的电流进行充放电.由于电池总是存在内阻,因此会引起发热.如果是向电池充电,就要向电池额外做功;如果是电池向外放电,电池向外做的功就会减少.

因此,以可逆的方式向电池充电消耗的电能最少,而电池以可逆的方式放电放出的电能最多.这和我们在讨论可逆膨胀/压缩时得出的结论是类似的,只是能量转化的形式不同.

我们在**6A.2**中所说的改进版的Zn–Cu电池就可以视作可逆电池.

6B.2 Nernst方程

现在,我们来推导可逆电池的电动势.

Derivation.

假定反应体系的组成一定.根据**5B.1.1**,反应的摩尔Gibbs自由能变 $\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$.于是在等温等压和该组成下,反应进行 $d\xi$ 时,系统的Gibbs自由能的变化为 dG ,满足 $\frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G_m$.根据**3E.2.2**,体系能做的最大非膨胀功(在此时即电功)为系统Gibbs自由能的变化 dG ,于是

$$\delta W_e = dG = \Delta_r G_m d\xi$$

并且要求电池以可逆的方式完成此过程.

假定半反应中电子的计量系数为 n ,那么就有物质的量为 $nd\xi$ 的电子从阳极转移到阴极.由于一个电子的电荷量为 $-e$,因此转移电子的总电荷量 $dQ = -neN_A d\xi$.这一过程需要对电子做

的功为

$$\delta W_e = EdQ = -nEeN_A d\xi = -nFEd\xi$$

其中Faraday常数 $F = eN_A$,即1 mol电子的电荷量的绝对值.

结合上述两式,我们就有

$$\Delta_r G_m = -nFE$$

这就联系了反应Gibbs自由能变和电池的电动势.

我们再考虑5B.1.2中标准反应Gibbs自由能变 $\Delta_r G^\ominus$ 和 $\Delta_r G$ 的关系,即

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$$

代入上式可得

$$E = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

将有关标准反应Gibbs自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的一项定义为**标准电池电动势** E^\ominus ,即

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{nF}$$

就有

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

这就是著名的Nernst方程.

Theorem 6B.2.1 Nernst方程

在等温等压下,某一组成时电池的电动势满足

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

其中**标准电池电动势** E^\ominus 定义为

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{nF} = \frac{RT \ln K^\ominus}{nF}$$

其中 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为电池反应的标准摩尔反应Gibbs自由能变, K^\ominus 为反应的标准平衡常数.

Nernst方程揭示了电池电动势与反应商 Q 之间的关联.需要注意的是,尽管反应物和产物可能被盐桥等导电物质隔离,反应商依然是存在的,并不要求它们混合.回忆我们在5B.1.4中的推导,是从化学势推出反应商 Q 这一概念,而溶质的化学势与其它溶质存在与否并无关联,只与溶质本身的浓度相关.这也启示我们可以把阴极和阳极分开考虑,我们将在6C中详细讨论这一点.

6B.3 电池电动势的产生原理

一个电池总的电动势的产生是比较复杂的.我们现在来分别介绍几种主要的电动势及其产生原因.

电极与电解质溶液界面电势

金属晶格中有金属离子和能够自由移动的电子存在¹.当我们把金属单质M浸入含对应金属离子 M^{n+} 的溶液时,如果 M^{n+} 在金属中和在溶液中的化学势不相等,就会发生转移.根据溶液中 M^{n+} 浓度的不同,这可能发生两种情形: M^{n+} 从单质转移至溶液,电子留在单质中;使得金属带负电,溶液带正电;或是 M^{n+} 从溶液转移至单质,使得溶液带负电,金属带正电.

无论何种情形,都会导致两相带上相反的电荷,从而使得界面出现电势差.同时,由于静电作用,这一电势差会阻止金属离子继续发生转移,从而很快地达成平衡,于是两相的电势差也趋于稳定.

在静电作用下,金属相所带的电荷是集中在表面的,而溶液中的带异号电荷的离子一方面受到金属表面电荷的吸引,趋向于紧靠金属表面;另一方面,离子的热运动使得它们又会趋向于平均地分布在溶液中.当静电吸引与热运动分散平衡时,在电极与溶液界面处就形成了一个双电层².

Definition 6B.3.1 双电层

双电层是由电极表面上的电荷层与溶液中过剩的反号离子层构成,这一离子层又分为紧密层和分散层两部分.

。与金属靠得较紧密的紧密层厚度 d 约为 10^{-10} m, 而较远离金属的分散层的厚度与溶液的浓度、金属的电荷以及温度等有关。溶液浓度越大, 分散层厚度越小, 其变动范围通常从 10^{-10} m 到 10^{-6} m。如果规定溶液本体中的电位为零, 电极相的电位为 ϵ , 则电极与溶液界面电势差就是 ϵ 。 ϵ 在双电层中的分布情况如图 2 所示, 即 ϵ 是紧密层电位 ψ_1 和分散层电位 ψ_2 之加和值:

¹你应当在结构化学中学习过这一点.

²双电层最早由Helmholtz提出并模型化,在不断优化下形成Gouy-Chapman-Stern模型.关于双电层理论的演化历史,可以参考<https://zhuanlan.zhihu.com/p/27155545>.